

Tesis de Posgrado

Problemas de difusión y de frontera móvil en aleaciones de uso nuclear

Denis, Alicia

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Denis, Alicia. (1992). Problemas de difusión y de frontera móvil en aleaciones de uso nuclear. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2548_Denis.pdf

Cita tipo Chicago:

Denis, Alicia. "Problemas de difusión y de frontera móvil en aleaciones de uso nuclear". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2548_Denis.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tema de Tesis:
Problemas de difusión y de frontera móvil
en aleaciones de uso nuclear

Autor:
Alicia Denis

Director de Tesis:
Dr. Eduardo A. García

Lugar de Trabajo:
Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento Combustibles Nucleares

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas

Tesis.
2543
y. 2.

A mis queridos hijos

Silvana

Carla

y Emilio

Agradecimientos

Quiero agradecer muy calurosamente a todos aquellos que me han prestado su ayuda para realizar este trabajo.

En primer lugar al Dr. Eduardo García que dirigió mi trabajo desde que me inicié en la profesión, orientándolo y enriqueciéndolo y poniendo en ello gran dedicación, camaradería y afecto.

A la Dra. Rosa Piotrkowski, con quien compartimos la tarea cotidiana además de una entrañable amistad, que me aportó sus sugerencias precisas para la revisión final de este trabajo.

Al Lic. Julio Kovacs que brindó a nuestro grupo su inestimable aporte en temas de matemática y de computación.

Al Lic. Edgardo Moyano por las fructíferas discusiones en temas de cálculo numérico.

Al Departamento Materiales al que pertenecía cuando comencé este trabajo y al Departamento Combustibles Nucleares al que pertenezco actualmente, por haberme facilitado las instalaciones. Mi gratitud a mis compañeros de trabajo de ambos departamentos por la colaboración que siempre me brindaron.

A mi familia, por su comprensión y constante estímulo.

Por último, mi permanente recuerdo a la Lic. Aída Wilhelm, querida amiga que nos dejó hace ya más de dos años, con quien habíamos iniciado el proyecto del doctorado. Su inagotable espíritu de lucha me contagió el vigor que necesitaba para iniciar esta tarea.

Resumen

Se estudiaron algunas de las interacciones químicas que pueden ocurrir a muy altas temperaturas entre los materiales que componen el núcleo de un reactor de potencia. Se analizaron los problemas de difusión y frontera móvil asociados a esas interacciones.

Se desarrollaron modelos para describir algunas de esas interacciones, en particular entre Zircaloy (aleación de base Zr de uso nuclear) y vapor de agua, entre Zircaloy y dióxido de uranio, entre Zircaloy e Inconel (aleación de base Ni) y entre Zircaloy y acero inoxidable.

Algunos de estos problemas fueron resueltos en forma analítica y otros, como el de la interacción $\text{UO}_2/\text{Zry}/\text{H}_2\text{O}$, se calculó en forma numérica usando un esquema de cálculo por diferencias finitas en coordenadas cilíndricas desarrollado para el caso.

La comparación entre los datos experimentales encontrados en la literatura con los resultados calculados tanto analítica como numéricamente muestra un excelente ajuste.

Indice

Introducción	1
1. Interacciones químicas a muy altas temperaturas.	6
1.1 Interacciones químicas con formación de fases líquidas	10
1.1.1 Interacción Inconel/Zry	10
1.1.2 Interacción acero inoxidable/Zry	12
1.1.3 Interacción (Ag-In-Cd)/Zry	14
1.1.4 Interacción ZrO_2 /Zry líquido	15
1.1.5 Interacción UO_2 /Zry líquido	16
1.2 Interacciones químicas con formación de fases sólidas	20
1.2.1 Oxidación de Zry en vapor de agua	20
1.2.2 Interacción UO_2 sólido/Zry sólido	27
1.2.3 Interacción UO_2 sólido/Zry sólido/vapor de agua	40
1.3 Sistema ternario U/Zr/O	42
1.4 Conclusiones	49
2. Problemas de difusión con solución analítica	51
2.1 Algunas soluciones analíticas típicas válidas para coeficiente de difusión constante	52
2.2 Problemas de frontera móvil	55
2.2.1 Cinética de una reacción	56
2.2.2 Sistema de dos fases con la misma densidad de átomos de la matriz	60
2.2.3 Sistema de dos fases con cambio de densi- dad de los átomos de la matriz	62
2.2.4 Problema de Stefan	65
2.2.5 Significado del coeficiente de expansión	69
2.2.6 Sistema de tres fases con cambio de densi- dad de los átomos de la matriz	72
2.2.7 Relaciones integrales entre el flujo y la concentración	76
2.3 Aplicación a la oxidación de Zr	78
2.4 Aplicación a la interacción entre UO_2 y Zry	87

2.5	Aplicación a la interacción de Zry con UO_2 y vapor de H_2O	102
2.6	Aplicación a la interacción entre Inconel y Zry	109
2.6.1	Modelo de la interacción sólido/sólido con formación de fase líquida	117
2.6.2	Determinación de las concentraciones de Ni y Zr en los contornos del líquido	121
2.7	Aplicación a la interacción acero inoxidable/Zircaloy	124
2.8	Conclusiones	129
3.	Solución numérica de problemas de difusión	131
3.1	Difusión y convección en un sistema con fronteras móviles	132
3.2	Difusión y convección en coordenadas cilíndricas	134
3.3	El problema de Stefan en coordenadas cilíndricas	136
3.4	Cálculo numérico. Método de diferencias finitas en coordenadas cilíndricas	137
3.4.1	Esquema explícito	139
3.4.1.1	Estudio de la convergencia	142
3.4.2	Esquema implícito	145
3.4.2.1	Estudio de la convergencia	149
3.4.3	Esquema implícito aplicado a un sistema de varias fases	151
3.4.3.1	Concentración constante en los contornos	153
3.4.3.2	Flujo nulo en una superficie	155
3.5	Difusión y convección en coordenadas cartesianas	156
3.6	Otros esquemas implícitos	160
3.7	Conclusiones	160
4.	Discusión acerca del uso de la constante parabólica en transitorios	162
4.1	Método analítico aproximado	163

4.2. Método numérico. El código DISOL	167
4.3 Comparación entre resultados analíticos y numéricos	169
4.4 Conclusiones	178
5.1 Estructura del programa de cálculo	181
5.1.1 La solución analítica inicial	181
5.1.1.1 Cálculo del tiempo inicial equiva- lente	181
5.1.1.2 Cálculo de los coeficientes de difusión y concentraciones en las in- terfases. Subrutina DC	182
5.1.1.3 Cálculo de las posiciones de las interfases. Subrutina GAMMA	182
5.1.1.4 Elección de la grilla espacial en cada fase. Subrutina DELTA	183
5.1.1.5 Generación de la grilla espacial. Subrutina RED	184
5.1.1.6 Generación del perfil inicial de concentración. Subrutina ANSOL	185
5.1.2 El lazo de iteración	185
5.1.2.1 Cálculo del paso de tiempo. Subru- tina MINIM	185
5.1.2.2 Cálculo de los elementos de la ma- triz. Subrutina IMPLI	190
5.1.2.3 Inversión de la matriz. Subrutina TRI	190
5.1.2.4 Reducción del número de nodos. Sub- rutina GRI7	192
5.1.2.5 Interpolación de nuevos nodos. Sub- rutina INTER	193
5.1.2.6 Desaparición de fases	194
5.1.2.7 Cálculo de la velocidad de las in- terfases	198
5.1.2.8 Cálculo de la velocidad de trasla- ción de la red	202

5.1.2.9	Estabilidad e inestabilidad de las interfases	204
5.2	Los datos experimentales	207
5.3	Comparación entre los resultados experimentales y los del código HITO	210
5.3.1	Experimentos isotérmicos	213
5.3.2	Experimentos a temperatura variable .	219
5.4	Conclusiones	224
	Conclusiones generales	225
	Referencias.	228
	Apéndice 1	A-1
	Apéndice 2	A-4

Indice de figuras

Figura (1.1) Esquema del dispositivo experimental usado para estudiar la interacción química entre Inconel y Zry [Hof90].	11
Figura (1.2) Esquema de la estructura de las barras de control.	13
Figura (1.3) Diagrama de equilibrio pseudobinario [α -Zr(O)]/UO ₂ [Sko84].	17
Figura (1.4) Mecanismos elementales de la oxidación de Zry en agua: a) proceso de oxidación; b) perfiles de concentración de las diferentes especies en las diferentes fases [Hof89].	22
Figura (1.5) Cinética del incremento de masa durante la oxidación de Zry-4 [Lei83].	24
Figura (1.6) Diagrama de equilibrio Zr-O para una presión de 1 bar [Abr86].	26
Figura (1.7) Representación esquemática de la formación de fases durante la interacción UO ₂ /Zry/Ar. . .	30
Figura (1.8) Detalle del diagrama de equilibrio O/U.	32
Figura (1.9) Micrografías obtenidas para distintos tiempos de interacción UO ₂ /Zry a 1400°C. Se observa el cambio de forma de la fase (U,Zr) [Hof84A].	34
Figura (1.10) Micrografías obtenidas para distintos tiempos de interacción UO ₂ /Zry a 1600°C. Se observa la aparición de α -Zr(O) dentro de la fase (U,Zr) [Hof84A].	35
Figura (1.11) Forma de equilibrio de una partícula de (U,Zr) a. dentro de un grano α y b. en un borde de grano [She69].	37
Figura (1.12) Representación esquemática de la formación de fases durante la reacción UO ₂ /Zry/H ₂ O. . . .	41
Figura (1.13) Diagrama de equilibrio U/Zr [She89].	43
Figura (1.14) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1000°C [Yam85].	44
Figura (1.15) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1500°C [Yam85].	45

Figura (1.16) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1600°C [Sko84].	46
Figura (1.17) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1800°C [Sko84].	47
Figura (1.18) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 2000°C [Sko84].	48
Figura (2.1) Esquema de la concentración de difundente, en unidades arbitrarias, en un sistema de dos fases con la misma densidad de átomos de metal. . . .	61
Figura (2.2) Esquema del desplazamiento rígido de la fase I debido a la expansión al generarse esa fase. . . .	63
Figura (2.3) Esquema de la concentración de difundente en unidades arbitrarias, en un sistema de dos fases en el que la densidad de átomos de metal cambia al formarse el compuesto.	64
Figura (2.4) Esquema del perfil de concentración en un entorno de la interfase.	66
Figura (2.5) Relación entre el estado de tensiones en la interfase y el coeficiente de expansión f en el caso $P > 1$	71
Figura (2.6) Esquema de la concentración de difundente en unidades arbitrarias, en un sistema de tres fases con cambio de densidad de los átomos de metal en la fase superficial.	74
Figura (2.7) Representación fuera de escala del diagrama de equilibrio Zr-O y su relación con la distribución en profundidad de concentración de oxígeno, a dos temperaturas típicas diferentes.	81
Figura (2.8) Celda primitiva de la red hcp del Zr- α . Los puntos \bullet representan a los átomos de Zr y los puntos \circ a los intersticiales octaédricos que pueden ser ocupados por átomos de O.	85
Figura (2.9) Coeficientes de difusión de oxígeno en ZrO ₂ , α -Zr y β -Zr.	86
Figura (2.10) Esquema de la distribución de oxígeno en el sistema que resulta de la interacción entre UO ₂ y	

Zry.	89
Figura (2.11) Esquema de las capas formadas en la reacción entre UO_2 y Zry. Los espesores se miden desde la interfase I/II ($\text{UO}_2/[\alpha\text{-Zr(O)}_a+(\text{U,Zr})]$).	93
Figura (2.12) Concentración de O en los contornos de la fase I (UO_2). c_1 corresponde a UO_2 y c_2 a UO_{2-y}	95
Figura (2.13) Concentración de O en los contornos de la fase II ($[\alpha\text{-Zr(O)}_a+(\text{U,Zr})]$), c_3 y c_4 , y en el contorno de mayor concentración de la fase IV ($\alpha\text{-Zr(O)}_b$), c_7	96
Figura (2.14) Concentración de O en los contornos de la fase III, (U,Zr).	97
Figura (2.15) Concentración de O en la interfase IV/V ($\alpha\text{-Zr(O)}_b/\beta\text{-Zr(O)}$); c_8 concentración en la fase α y c_9 concentración en la fase β	98
Figura (2.16) Coeficientes de difusión de O en las cinco fases del sistema UO_2/Zry	100
Figura (2.17) Comparación entre los valores experimentales y los calculados de las constantes parabólicas de la interacción entre UO_2 y Zry.	102
Figura (2.18) Distancias entre las interfases del sistema $\text{UO}_2/\text{Zry}/\text{H}_2\text{O}$ (ξ) y la interfase con el UO_2 sin reaccionar (ξ_1), medidas a 1020°C y 40 bar [Hof88].	103
Figura (2.19) Esquema de la distribución de oxígeno en el sistema que resulta de la interacción entre UO_2 , Zry y H_2O	107
Figura (2.20) Esquema de las posiciones de las interfases en los dos sistemas de coordenadas.	108
Figura (2.21) Resultado de la interacción química Zry/Inconel. La presencia de una capa inicial de ZrO_2 retarda el comienzo de la reacción [Gar92].	111
Figura (2.22) Diagrama de equilibrio Zr/Ni [Nas84]	112
Figura (2.23) Diagrama de equilibrio Zr/Cr [Ari86].	113
Figura (2.24) Diagrama de equilibrio Zr/Fe [Ari88].	114
Figura (2.25).a Espesor atacado de Zry en función del tiempo para diferentes temperaturas. b Idem para el espesor atacado de Inconel.	115

Figura (2.26) Gráfico de Arrhenius de las constantes parabólicas de la reacción Zry/Inconel.	117
Figura (2.27) Esquema del perfil de concentración de Zr y de Ni en el eutéctico líquido.	118
Figura (2.28).a Espesor atacado de Zry en función del tiempo para diferentes temperaturas. b Idem para el espesor atacado de acero inoxidable.	125
Figura (2.29) Representación de Arrhenius de las constantes parabólicas de la reacción de cada sólido, Zry y SS.	126
Figura (2.30) Diagrama de equilibrio equivalente Zry/SS comparado con el diagrama binario Zr/Fe. .	128
Figura (3.1) Flujo de difundente a través de las caras de un paralelepípedo elemental.	133
Figura (3.2) Grilla espacio-temporal usada para la aproximación por diferencias finitas en su forma explícita.	141
Figura (3.3) Grilla espacio-temporal usada para la aproximación por diferencias finitas en su forma implícita.	146
Figura (3.4) Perfil de concentración en una fase genérica superpuesto con la grilla espacial.	152
Figura (4.1) Gráfico de Arrhenius de la constante parabólica.	164
Figura (4.2) Transitorio de temperatura y escalones isotérmicos de ancho Δt	165
Figura (4.3) Cinética de una interfase a diferentes temperaturas constantes $T_1 < T_2 < T_3$	166
Figura (4.4) Representación esquemática del perfil de concentración de oxígeno en Zr oxidado a alta temperatura.	167
Figura (4.5) Transitorio de temperatura usado en DISOL	170
Figura (4.6).a Comparación entre $K_{i\alpha}$ y $K_{p\alpha}$ para $t_0=20s$ y $S=0.003K/s$	171

Figura (4.6).b Comparación entre $K_{i_{ox}}$ y $K_{p_{ox}}$ para $t_0=20s$ y $S=0.003K/s$	172
Figura (4.7) Id. Figura (4.6).a, para $t_0=20s$ y $S=3K/s$	173
Figura (4.8) Id. Figura (4.6).a, para $t_0=2000s$ y $S=0.03^\circ C/s$	174
Figura (4.9).a Id. Figura (4.6).a, para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$	175
Figura (4.9).b Id. Figura (4.6).b, para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$	176
Figura (4.10) Posición instantánea de las interfases ξ_1 y ξ_2 medidas desde ξ_0 para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$. ____ modelo de difusión; +++ método aproximado.	177
Figura (5.1) ξ_j tiene velocidad $v_j>0$. a Generación de un nodo en la fase j . b Desaparición de un nodo en la fase $j+1$ y renumeración de los restantes.	188
Figura (5.2) ξ_j tiene velocidad $v_j<0$. a Generación de un nodo en la fase $j+1$ y renumeración de los restantes. b Desaparición de un nodo en la fase j	189
Figura (5.3) Esquema del perfil de concentración de oxígeno en los sucesivos estadios.	196
Figura (5.4) Posición de equilibrio (—) y desplazamiento virtual (----) de una interfase con a. $\Delta C>0$ y b. $\Delta C<0$	205
Figura (5.5) Esquema de la evolución en el tiempo de la temperatura y la presión durante un experimento a isotérmico y b de temperatura variable.	209
Figura (5.6) Coeficiente efectivo de difusión de oxígeno en ZrO_2 . Cada tramo recto corresponde a un rango de $ V $	212
Figura (5.7) Posiciones de las interfases medidas desde la interfase con el UO_2 para experimentos a una temperatura máxima de $1053^\circ C$	214
Figura (5.8) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de $1152^\circ C$	215

Figura (5.9) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1259°C.	216
Figura (5.10) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1333°C.	217
Figura (5.11) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1422°C.	218
Figura (5.12) Posiciones de las interfases medidas desde la interfase con el UO ₂ para experimentos a temperatura variable a razón de 0.25°C/s.	220
Figura (5.13) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 1°C/s.	221
Figura (5.14) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 5°C/s.	222
Figura (5.15) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 10°C/s.	223
 Figura (A.1) Esquema de un reactor tipo PWR [Epr80]	 A-3

Introducción

El descubrimiento de la fisión nuclear ocurrido hace poco más de cincuenta años ha transformado la historia de buena parte de la humanidad en direcciones muy diferentes. Por un lado, las experiencias bélicas mostraron que el hombre había accedido a una fuente de destrucción impensada hasta ese momento. Pero, por otra parte, los usos pacíficos de la energía nuclear hicieron sentir sus efectos en áreas muy variadas que abarcan la producción de energía eléctrica, la medicina, la industria, etc. Muchos países lograron satisfacer sus necesidades energéticas gracias al desarrollo de los reactores nucleares. De acuerdo con estadísticas del año 1991, existen en la actualidad 420 reactores de potencia en funcionamiento en el mundo, con una capacidad total de generación de 264 GW, el 80% de la cual está distribuida en los 24 países más industrializados. Durante ese año las plantas nucleares proveyeron una energía de 2009 TWh, un record de 16.6% de la demanda mundial total. En Francia la energía nucleoelectrica representa alrededor del 73% de la producción total de energía; en Bélgica es del 60%; en Suecia, Hungría y Corea del Sur es de alrededor del 50%. En la Argentina, aproximadamente el 19% de la energía eléctrica es de origen nuclear.

Los reactores nucleares de potencia así como las demás instalaciones nucleares, tales como plantas de reprocesamiento de combustibles irradiados, reactores de investigación o repositorios de desechos radiactivos, son sistemas tecnológicos de alta complejidad que requieren estudios para la prevención de accidentes que pudieran tener consecuencias radiológicas tanto para el personal de las instalaciones como para el público en general.

Las instalaciones nucleares son sometidas por parte de las autoridades reguladoras a una cantidad de exámenes para otorgarles el permiso de funcionar y continúan bajo control de esas autoridades durante todo su tiempo de vida útil.

Para garantizar la confiabilidad de un reactor se han adoptado tradicionalmente criterios de seguridad de tipo determinístico. Estos consisten básicamente en postular la situación de accidente más grave posible y diseñar el sistema de modo que aún en este caso las consecuencias no sean catastróficas. Este criterio encierra la hipótesis de que si la instalación está protegida frente al peor de los eventos, entonces lo está también frente a cualquier otro de menor gravedad. Sin embargo, se ha visto en los últimos años que existe una variedad de incidentes que en principio parecen menos serios pero tienen consecuencias sumamente graves. En esta categoría se sitúan aquellas interacciones entre materiales que dan lugar a la formación de fases líquidas, capaces de fluir y bloquear la refrigeración.

La tendencia actual en el terreno de la seguridad nuclear se orienta a la fijación de criterios de tipo probabilístico que se basan en la identificación de los eventos que podrían desencadenar un accidente, la determinación de la secuencia accidental, el cálculo de la probabilidad de cada suceso y la construcción de un árbol de fallas. Si bien el método determinístico es en apariencia más simple y no presenta incertidumbre, está afectado en cierta medida de la subjetividad de quien lo aplique. Además, demanda un esfuerzo considerable en el cálculo de procesos afortunadamente muy poco probables y descuida otros aparentemente más benignos pero de mayor probabilidad de ocurrencia.

Una vez establecidos los eventos iniciadores de accidentes, se hace necesario predecir sus consecuencias. Para esto se realizan experimentos a escala de laboratorio, que intentan reproducir con la mayor precisión posible las condiciones dentro de un reactor en funcionamiento. En el campo de los problemas de materiales, diversos laboratorios en diferentes lugares del mundo han encarado programas de estudio, tanto desde el punto de vista experimental como básico, cuyo objetivo final es la elaboración de modelos y códigos de cálculo que permitan predecir cuales son las

condiciones en que se encuentran los materiales en cuestión en caso de producirse una escalada descontrolada de temperatura. Así, el laboratorio del Institut für Material- und Festkörperforschung del Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) de Alemania viene realizando desde fines de la década del 70 numerosos experimentos para analizar, ya sea algunos fenómenos en forma aislada, así como el comportamiento global del núcleo. También la Nuclear Regulatory Commission (NRC) de los Estados Unidos tiene en marcha un programa de investigación sobre accidentes severos del combustible (Severe Fuel Damage, SFD) destinado a confeccionar una base de datos y a convalidar modelos analíticos que permitan evaluar las consecuencias de accidentes de este tipo. Este programa se puso en marcha poco después y a consecuencia del accidente de Three Mile Island, ocurrido en marzo de 1979, en el que se hizo evidente que podían producirse situaciones que excedían las previsiones del diseño. Asimismo, laboratorios como los de Whiteshell en Canadá o los del Japan Atomic Energy Research Institute (JEARI) de Japón, entre otros, se han abocado a tareas similares.

Los resultados que arrojan los experimentos permiten elaborar modelos físicos que dan una explicación racional de los procesos y se consigue establecer una relación entre causas y efectos. La resolución de las ecuaciones involucradas en los modelos se logra generalmente con el auxilio de computadoras. La expresión de esas ecuaciones en un lenguaje adecuado para el cálculo computacional constituye los llamados códigos de cálculo.

A partir de 1987 se ha venido realizando la serie de experimentos del programa CORA de la Comunidad Económica Europea, que acaba de concluir. En esos ensayos se producía el calentamiento de los elementos combustibles haciendo circular una corriente a través de conductores de tungsteno colocados en el centro de las pastillas combustibles. Mediante cámaras de televisión se observaba en qué zonas comenzaba a producirse la fusión. Otra serie de experimentos muy valiosos es la del programa PHOEBUS en el que los elementos se ensayan dentro de un reactor en funcionamiento. Los resultados de estas pruebas son mucho más categóricos que los de los experimentos de laboratorio y se utilizan como veredicto

para validar las predicciones de los códigos de cálculo.

El propósito de este trabajo es confeccionar códigos que permitan describir algunas interacciones de materiales a altas temperaturas, de interés en problemas de accidentes. En particular hemos centrado la atención en la reacción química entre el Zircaloy de las vainas de los elementos combustibles con el dióxido de uranio de las pastillas combustibles y con el vapor de agua refrigerante. Asimismo, se han estudiado las reacciones entre las aleaciones Zircaloy e Inconel y entre Zircaloy y acero inoxidable, materiales constituyentes de las grillas espaciadoras, de las barras de control y de los elementos combustibles.

Estos problemas se han estudiado desde el punto de vista de la difusión, y las ecuaciones diferenciales que representan este fenómeno se han resuelto en forma analítica en todos aquellos casos en que el problema lo permitía. En los casos restantes se recurrió al cálculo numérico, en particularmente al método de diferencias finitas.

En el capítulo 1 se hace una reseña de diferentes tipos de interacciones químicas que pueden tener lugar en un reactor de potencia en condiciones de accidente severo y se describen someramente las consecuencias posibles de cada una de estas reacciones. Se hace también un análisis más detallado y se da una descripción física de los fenómenos que ocurren durante la interacción entre el Zircaloy de las vainas y el dióxido de uranio, por un lado, y el vapor de agua, por el otro.

En el capítulo 2 se dan las soluciones analíticas a la ecuación de difusión en problemas de varias fases y se analiza el problema de frontera libre que surge en cada caso, poniendo énfasis en las condiciones de validez de estas soluciones, como son la temperatura constante, las dimensiones del material o el carácter parabólico de la cinética de la reacción. Se estudian algunos problemas de difusión de oxígeno como el de la oxidación de Zry en agua en diferentes ámbitos de temperatura, el de la reacción entre UO_2 y Zry en atmósfera de gas inerte y en atmósfera oxidante. Se estudia asimismo en forma analítica el problema de difusión de dos componentes en la fase líquida que se forma al producirse la reacción eutéctica entre dos sólidos. Tal es el ca-

so de las reacciones entre las aleaciones Zry e Inconel y entre Zry y acero inoxidable.

En el capítulo 3 se describe el método de cálculo numérico subrayando el manejo de las condiciones de contorno. Se diseña un método de interpolación que permite trabajar con puntos no equidistantes, tal como ocurre con los puntos cercanos a las interfases. Esto se vuelve especialmente útil cuando se debe resolver un problema donde son muchas las fases presentes. Se resuelve además la dificultad que surge de la marcada diferencia de los espesores de las varias fases.

En el capítulo 4 se analiza la validez del uso de las constantes parabólicas en casos de temperatura variable. En algunos códigos de cálculo destinados a predecir el estado de los materiales de un reactor en situación de accidente, se hace uso de los parámetros cinéticos determinados en condiciones isotérmicas y se los aplica a transitorios. Se muestra que este método da lugar a errores importantes y que en cambio es necesario desarrollar modelos de difusión y los correspondientes códigos numéricos que resuelvan en cada instante y a cada temperatura el problema de difusión.

Finalmente, en el capítulo 5, se describe el código HITO que hemos desarrollado para simular la interacción de Zircaloy con dióxido de uranio y agua, tanto en condiciones isotérmicas como de transitorios. El código resuelve el problema de difusión de oxígeno en el sistema de varias fases que se forman a consecuencia de la reacción. El transporte de uranio y de circonio es tenido en cuenta a través de ecuaciones de conservación. Por último, se comparan los resultados del código con datos obtenidos en experimentos de laboratorio. La coincidencia es suficientemente buena como para concluir que el código HITO puede ser incluido en algún otro código de seguridad de reactores que describa la evolución del núcleo en forma más general.

Capítulo 1

Interacciones químicas a muy altas temperaturas

Los materiales que constituyen el núcleo de un reactor de potencia han sido elegidos de manera que se mantengan estables no sólo en las condiciones de funcionamiento normal sino también en condiciones más extremas. Sin embargo, si la temperatura crece hasta valores elevados, como sucede en ciertas excursiones críticas de temperatura, pueden ocurrir en esos materiales una variedad de fenómenos físicos y químicos como deformación plástica, formación de eutécticos, oxidación, fusión, entre otros. Si las temperaturas alcanzan valores muy altos, esos fenómenos pueden tener consecuencias catastróficas.

En el Apéndice 1 se describen brevemente diferentes diseños de reactores y se da un esquema de un reactor tipo PWR.

En condiciones normales de operación la superficie externa de las vainas de los elementos combustibles, en contacto con el refrigerante, se encuentra aproximadamente a 350°C en tanto que la superficie interna, en contacto con el dióxido de uranio se encuentra a unos 400°C. Aún a estas temperaturas de operación normal, la interacción combustible-vaina puede originar fallas en los elementos combustibles. Se encontró que estas fallas son atribuibles al fenómeno de corrosión bajo tensiones inducidas por los productos de fisión, especialmente el yodo. En particular,

en los reactores del tipo CANDU estos problemas han quedado prácticamente resueltos con la adopción a partir de 1972 de recubrimientos de grafito sobre la vaina [Cox90]. Pero, a temperaturas superiores, como las que se producen en condiciones de accidentes severos, este tipo de protección deja de ser eficaz.

En accidentes severos, la temperatura del núcleo puede exceder los 1200°C, que es la máxima temperatura tolerable según el diseño. A estas temperaturas tan elevadas los diversos materiales del núcleo interactúan químicamente entre sí y con el vapor de agua circundante. En los experimentos CORA [Hag90] se ha observado la formación de fases líquidas como consecuencia de la interacción química de los diversos componentes del manojo, a temperaturas inferiores a sus respectivos puntos de fusión.

Materiales sólidos estables o relativamente estables pueden transformarse ya sea por fusión o por interacciones eutécticas en componentes de un líquido móvil, con dos consecuencias inmediatas. En primer lugar, los productos de fisión contenidos en una porción de combustible previamente sólida, son liberados rápidamente al disolverse la matriz. En segundo lugar, la nueva especie móvil fluye por efecto de la gravedad hacia las regiones inferiores del núcleo donde puede volver a solidificarse y entorpecer o aun bloquear el acceso del agua refrigerante, ya sea en áreas localizadas o extendidas, causando un posterior recalentamiento que aumenta la cantidad de material fundido y resolidificado, incrementando así el proceso de daño del núcleo [Kim88A].

En estado sólido, el Zircaloy reacciona con el agua refrigerante a través de la reacción $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$ y se produce en la cara externa de la vaina una capa de ZrO_2 a la vez que se libera H_2 . Esta reacción es altamente exotérmica; por ejemplo, a 1200°C la entalpía es cercana a -380kcal/mol y constituye un factor importante en los accidentes severos ya que si la disipación que normalmente produce el refrigerante no se realiza a la velocidad adecuada, el calor generado durante esa reacción puede provocar un aumento localizado y descontrolado de la temperatura del núcleo, que puede superar aún los 2000°C. Además de las consecuencias metalúrgicas (cambios en el comportamiento mecánico, fragilidad, etc.) la oxidación puede originar cambios de geometría de-

bido al escape de materiales fundidos y de productos de la reacción, con el consiguiente colapso mecánico de porciones del núcleo sobre la zona deformada. En el proceso de reubicación del material fundido, las grillas separadoras constituyen el impedimento más importante para el movimiento descendente del líquido.

Por otra parte, la acumulación de hidrógeno gaseoso constituye por sí misma un peligro grave debido a que su reacción de oxidación es altamente exotérmica. Precisamente esto ocurrió durante el accidente de Chernobyl en un reactor tipo RBMK, en que una burbuja de hidrógeno, formada por la oxidación a alta temperatura del Zry en agua, entró en contacto con el aire y produjo una explosión violenta que dispersó escombros dentro y fuera del reactor. La brecha producida en el techo del edificio del reactor permitió el escape de una nube de gases radiactivos [Haw87].

Una vez iniciado un accidente en una instalación nuclear, fragmentos de diversos tipos pueden desprenderse y caer hacia la base del recipiente de presión. La acumulación de escombros, generalmente en la parte superior de las regiones bloqueadas, puede causar a su vez nuevos problemas. Si sigue generándose calor esos escombros pueden volver a fundirse, seguir escurriendo y bloquear aún más la refrigeración. Las evidencias indican que en el accidente de Three Mile Island (reactor tipo PWR) el calentamiento continuado transformó a esas regiones de acumulación de fragmentos en piletas de material fundido que quedaron retenidas en su posición por una cáscara sólida que actuó como crisol.

Esto muestra que en un sistema tan complejo como un reactor nuclear, si alguno de sus sectores se aparta del funcionamiento normal, se puede desencadenar una serie de fenómenos cada vez más graves que pueden propagarse a otras zonas del reactor. La presencia de agua o su inyección, provocada ya sea por los dispositivos de seguridad o por la intervención de los operadores, puede mitigar las consecuencias del accidente. Si la refrigeración de emergencia actúa en las primeras etapas del proceso de fusión, la fragmentación puede ser limitada, aunque sí se produce fragilización del Zircaloy. Cuanto más se demore en establecer el flujo de agua, mayor será la cantidad de material fundido y fragilizado. Por último, se puede llegar a una configuración del núcleo

tal que ya no sea posible refrigerarlo, como ocurrió en Three Mile Island.

Los diferentes tipos de reacciones que pueden ocurrir en el núcleo de un reactor, particularmente en uno del tipo PWR, y su correspondiente rango de temperatura se sintetizan en la siguiente tabla [Hof89], y se describen en detalle en este capítulo.

	Deformación plástica y, dependiendo de la presión, rotura o colapso de la vaina. Oxidación y fragilización de la vaina en contacto con el agua refrigerante.
800°C	Fusión de la aleación Ag-In-Cd de las barras de control.
940°C	Formación de los primeros eutécticos Fe-Zr y Ni-Zr al interactuar químicamente el Zircaloy con el acero inoxidable de la barras de control y con el inconel de los separadores, respectivamente.
1000°C	Reducción del UO_2 de las pastillas combustibles por parte del Zry sólido; formación de la aleación U-Zr-O rica en uranio.
1150°C	Formación del eutéctico B_4C -Fe. Fusión de la aleación U-Zr-O.
1200°C	Rápida oxidación de la vaina de Zry por el vapor de agua y el UO_2 y posible fragmentación del tubo.
1450°C	Fusión del acero inoxidable y del Inconel.
1760°C	Fusión del Zry metálico. Disolución del UO_2 por el Zry fundido.
1900°C	Formación de los eutécticos Al_2O_3 - UO_2 y Al_2O_3 - ZrO_2 .
1975°C	Fusión de la fase α del Zircaloy estabilizada con oxígeno, $[\alpha\text{-Zr(O)}]$.
2050°C	Fusión del Al_2O_3
2350°C	Fusión del B_4C
2400°C	Formación de los monotécticos $\alpha\text{-Zr(O)}\text{-UO}_2$ y U-UO_2 .
2600°C	Formación de partículas inmiscibles metálicas y cerámicas en diferentes partes del núcleo del reactor.
2690°C	Fusión del ZrO_2
2850°C	Fusión del UO_2
	Reubicación de los materiales sólidos y líquidos en la pared inferior del recipiente de presión y ataque químico a la pared.

El propósito fundamental de la modelización de estos procesos es la predicción de las consecuencias de los accidentes que resultan en una elevación de la temperatura por encima de la de formación de fases líquidas.

1.1 Interacciones químicas con formación de fases líquidas

Se pueden distinguir tres rangos de temperatura en los que se inicia la formación de fases líquidas en grandes cantidades, ya sea debido a interacciones químicas que forman eutécticos o por haberse alcanzado o superado el punto de fusión de alguno de los componentes. Si bien esos ámbitos de temperatura no tienen fronteras muy definidas, podemos diferenciarlos entre sí por sus consecuencias muy distintas. Entre 1000 y 1400°C se producen en el núcleo daños localizados y, si bien se pueden encontrar zonas bloqueadas, éstas podrán ser refrigeradas. Entre 1800 y 2000°C la formación de fases líquidas es mucho más importante y el daño del núcleo es tan extendido que las zonas bloqueadas ya no pueden ser refrigeradas. Finalmente, entre 2600 y 2850°C, se produce la fusión completa de todos los materiales y la destrucción total del núcleo.

1.1.1 Interacción Inconel/Zry

Una de las interacciones que da lugar a la formación de fases de bajo punto de fusión es la que se produce entre el Zry de las vainas de los elementos combustibles o de los tubos guía de las barras absorbentes con las grillas espaciadoras de Inconel que se usan en los reactores PWR. El Zry y el Inconel forman probablemente varios eutécticos de diferentes puntos de fusión. Los experimentos realizados para estudiar esta interacción, con crisoles de Zry e insertos de Inconel revelan la formación de una fase líquida ya a 1000°C [Hof90B]. El dispositivo experimental se muestra en la Figura (1.1). Esta fase se localiza en la zona de contacto entre ambas especies sólidas. A medida que transcurre

el tiempo crece hacia ambos lados, a expensas de cada una de las aleaciones sólidas primitivas.

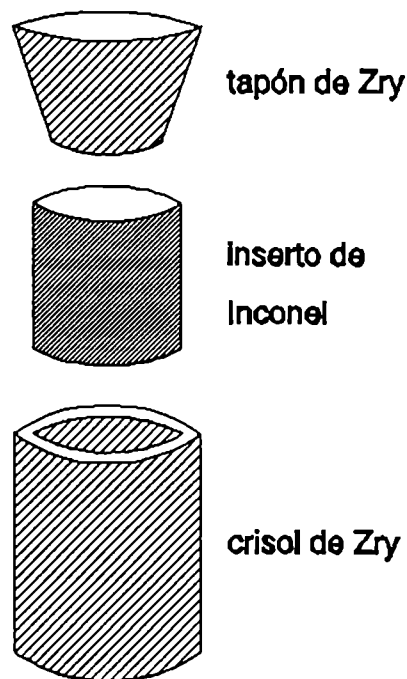


Figura (1.1) Esquema del dispositivo experimental usado para estudiar la interacción química entre Inconel y Zry [Hof90].

También se observó que el grado de oxidación del Zry previo a su contacto con el Inconel tiene una marcada influencia en la formación del eutéctico. La presencia de una capa de óxido en el Zry produce un retardo en la iniciación de la reacción eutéctica.

La importancia y seriedad del problema que genera esta interacción ha sido comprendida muy recientemente en su verdadera magnitud por lo que, en diversos lugares del mundo se está intentando reemplazar los separadores de Inconel por otros de Zry.

Un estudio completo de esta interacción se torna demasiado complejo ya que las dos especies en contacto son aleaciones de muchos componentes, particularmente el Inconel 718 cuya composición es 54wt%Ni, 18wt%Cr, 18wt%Fe, 2.9wt%Mo y 7.1wt% de otros

aleantes. En el caso del Zry-4 la composición es 97.96wt%Zr, 1.57wt%Sn, 0.22wt%Fe, 0.1wt%Cr, 0.13wt%O, 0.014wt%C e impurezas (Ni, H, N) en proporciones menores que 0.004% [Hof84A].

En el capítulo 2 se presenta un modelo donde se supone que el crecimiento de la fase líquida está controlado por la difusión de Zr procedente del Zry y la de Ni procedente del Inconel, por ser el Zr y el Ni los componentes mayoritarios de cada una de las aleaciones [Gar90]. La aproximación que resulta de analizar el sistema Zry/Inconel como si fuera Zr/Ni está mejor justificada para el Zry que para el Inconel, teniendo en cuenta las composiciones de ambas aleaciones. Sin embargo, los otros aleantes mayoritarios del Inconel, Cr y Fe, presentan con el Zr diagramas binarios bastante similares al del binomio Zr/Ni en cuanto a las composiciones de sus eutécticos, que en los tres casos corresponden aproximadamente a 17wt%Zr. La presencia de los aleantes minoritarios del Zry y del Inconel pueden desplazar el punto eutéctico, pero se espera que ese desplazamiento sea pequeño. En efecto, los resultados experimentales [Hof90] corroboran esta suposición. Por otra parte, si bien no se ha podido medir con exactitud la temperatura en el punto eutéctico, una extrapolación de los datos experimentales muestra que ésta es de alrededor de 1000°C, valor intermedio entre los de los tres diagramas binarios más importantes del sistema.

Otra observación experimental de significación se refiere al movimiento de las interfases entre el líquido eutéctico y el Zry, por un lado, y el Inconel, por el otro, que se desplazan siguiendo leyes parabólicas.

1.1.2 Interacción acero inoxidable/Zry

En los eventuales puntos de contacto entre piezas de Zry con otras de acero inoxidable, puede tener lugar una reacción similar a la que se da entre Zry e Inconel. Para su estudio se utilizaron probetas del mismo tipo de las ya descritas para aquel caso y mostradas en la Figura (1.1), con crisoles de Zry e insertos de acero inoxidable [Hof90B].

El acero usado en las vainas de los absorbedores de neutrones de los reactores PWR que se muestran en la Figura (1.2) es del tipo AISI 316 cuya composición es 64.9wt%Fe, 17.08wt%Cr, 13.32wt%Ni, 2.26wt%Mo, 1.70wt%Mn, 0.45wt%Si y otros aleantes en proporciones inferiores a 0.1wt%.

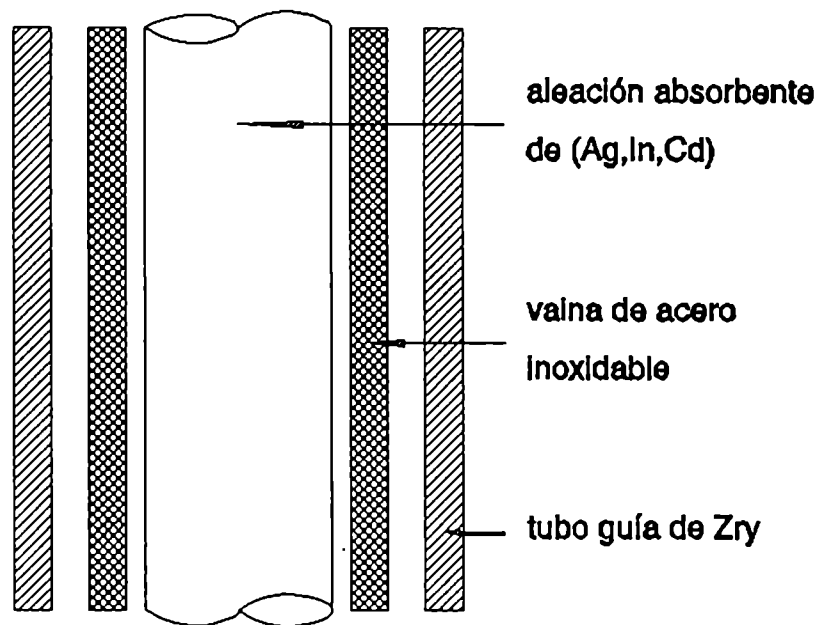


Figura (1.2) Esquema de la estructura de las barras de control.

Para analizar la interacción entre acero y Zry se aplicó el mismo modelo que en el caso Zry/Inconel, suponiendo inicialmente que el diagrama de equilibrio binario Zr-Fe podía proveer los valores de concentración que se requieren para resolver las ecuaciones de difusión. Sin embargo, al hacer esto se vio que el sistema de ecuaciones no tiene solución, de donde se infirió que esos valores de concentración no son compatibles con los valores experimentales de las posiciones de las interfaces en función del tiempo. Se concluyó entonces que los otros aleantes del acero deben tener una influencia importante, en particular el Cr y el Ni.

Se optó así por resolver el problema de un modo levemente distinto, haciendo uso de un resultado obtenido previamente en el estudio del par Zry/Inconel. La similitud de ambos sistemas está ligada seguramente con el hecho de que los componentes de las aleaciones y de los líquidos eutécticos son los mismos, si bien las proporciones cambian de uno a otro caso. Resulta razonable entonces suponer que la difusión de Zr en ambos líquidos debe ser igual por lo cual se extrajo el valor de ese coeficiente de difusión, que había sido calculado para el problema Zry/Inconel, y se lo ingresó como dato en el problema Zry/acero inoxidable. Se pudieron determinar de este modo los valores de las concentraciones en las interfases líquido/sólido que representan globalmente a este sistema complejo de muchos componentes. Los detalles del cálculo y los resultados serán presentados en el Capítulo 2.

1.1.3 Interacción (Ag-In-Cd)/Zry

En los reactores tipo PWR las barras de control están constituidas por una aleación Ag-In-Cd, de composición 80wt%Ag, 15wt%In y 5wt%Cd, contenida en vainas de acero inoxidable, a su vez soportadas por tubos guía de Zry como se muestra en la Figura (1.2). El muy bajo punto de fusión de la aleación Ag-In-Cd, de alrededor de 800°C, no afecta la degradación del núcleo en tanto la vaina de acero inoxidable mantenga su integridad. Ambas especies pueden mantenerse en equilibrio termodinámico, aun cuando la aleación se encuentre en estado líquido. Sin embargo, a temperaturas entre 1000 y 1400°C las barras de control pueden comenzar a fallar ya sea como resultado de la interacción química entre las vainas de acero inoxidable y el Zircaloy que les sirve de guía o bien simplemente por la rotura mecánica de la vaina. En algunas situaciones, la falla puede demorarse hasta que se alcanza la temperatura de fusión del acero inoxidable, de aproximadamente 1400°C.

Cuando las barras absorbentes dañadas liberan la aleación Ag-In-Cd fundida, ésta interactúa con el Zircaloy, (pero no con el acero inoxidable) formando eutécticos de puntos de fusión muy

inferiores al del Zircaloy, que es de 1760°C. A modo de ejemplo digamos que a 1000°C una pared de Zry de 300µm de espesor es atacada químicamente y disuelta por la aleación Ag-In-Cd en 5 min [Hof90A]. De este modo, el daño se propaga a otras piezas de Zry próximas. Así, la licuefacción y reubicación del material fundido puede abrir brechas que atraviesan todo el núcleo. Las bajas temperaturas de solidificación de estas mezclas hacen que sean las primeras en alcanzar la parte inferior del núcleo.

1.1.4 Interacción ZrO_2 /Zry líquido

Entre 1800 y 2000°C aproximadamente las porciones aún metálicas (no oxidadas) de las vainas de Zry comienzan a fundirse y pueden disolver químicamente al UO_2 sólido y a la capa externa de ZrO_2 .

El punto de fusión del Zircaloy es de alrededor de 1760°C, el de la fase $\alpha\text{-Zr(O)}$ con 30at%O de 1976°C y el del ZrO_2 es de 2690°C. Durante el curso de un accidente del reactor puede ocurrir que el Zircaloy se funda pero que el líquido se mantenga en su posición gracias a la capa de óxido externa. En este ámbito de temperaturas las consecuencias del accidente están determinadas por la integridad y grosor de la capa de óxido, que a su vez depende del tiempo y la temperatura a la que estuvo sometida la vaina previamente [Ola83B].

Con respecto al mecanismo de ruptura del óxido existen diferentes hipótesis. Una de ellas, utilizada por el código Severe Core Damage Analysis Package (SCDAP) desarrollado en el Idaho National Laboratory, considera a las tensiones en el óxido como responsables de la rotura [Bue82]. La expansión que tiene lugar al producirse la fusión del metal puede hacer que se supere la tensión de rotura del óxido, que como consecuencia se fractura y permite la salida del metal fundido.

También se ha propuesto un mecanismo químico para explicar la falla de la capa de óxido [Chu82]. Al tener lugar la fusión, tanto la solubilidad como la difusividad del oxígeno en el metal aumentan sensiblemente. En consecuencia, también aumenta la capa-

cidad del metal para disolver al óxido. Al mismo tiempo, la provisión continuada de oxígeno proveniente del vapor externo hace que se siga generando óxido en la interfase con el metal, proceso que no es afectado por el carácter líquido del metal. Si la disolución del óxido es más rápida que la oxidación, la capa de óxido desaparece y el metal líquido fluye. La reacción del Zircaloy con el vapor finalmente convierte todo el metal en ZrO_2 , pero antes que este proceso se haya completado puede haber fluido una cantidad considerable de material de la vaina y del combustible como resultado de la alta movilidad de las especies líquidas.

Para describir este proceso A.Wilhelm y E.A.García [Wil89], por un lado, y D.Olander [Ola83B], por otro, desarrollaron modelos en los que se considera que la difusión de oxígeno es el fenómeno dominante.

1.1.5 Interacción UO_2/Zry líquido

El Zircaloy metálico fundido puede asimismo disolver grandes cantidades de UO_2 . En los primeros análisis de seguridad en reactores se suponía que el combustible se mantenía sólido hasta que la temperatura alcanzara el punto de fusión del UO_2 puro, que es de 2850°C [Kim87A]. Sin embargo, el estudio del sistema ternario U-Zr-O realizado primero por Politis [Hof79], luego revisado por Skokan [Sko84] y más tarde por Yamanaka y colaboradores [Yam85] demostró la existencia de un eutéctico en el diagrama pseudobinario $\alpha\text{-Zr(O)}/\text{UO}_2$ a alrededor de 1900°C , como se muestra en la Figura (1.3).

Este resultado trajo aparejada una revisión de los criterios de seguridad en reactores y la necesidad de realizar experimentos para dar soporte a nuevos modelos. Así, alrededor del año 1982 comenzaron a publicarse trabajos como los de P.Hofmann [Hof82], [Hof83A], [Hof83B], [Hof84A], [Hof84B], [Nik84], [Die84], los de D.Olander [Ola83A], [Ola83B], [Kim81] o los de nuestro laboratorio [Hof87], [Hof88], [Wil88], [Wil90], entre otros.

Ha quedado demostrado que durante el accidente de Three Mile Island, decenas de toneladas de UO_2 reaccionaron con Zircaloy

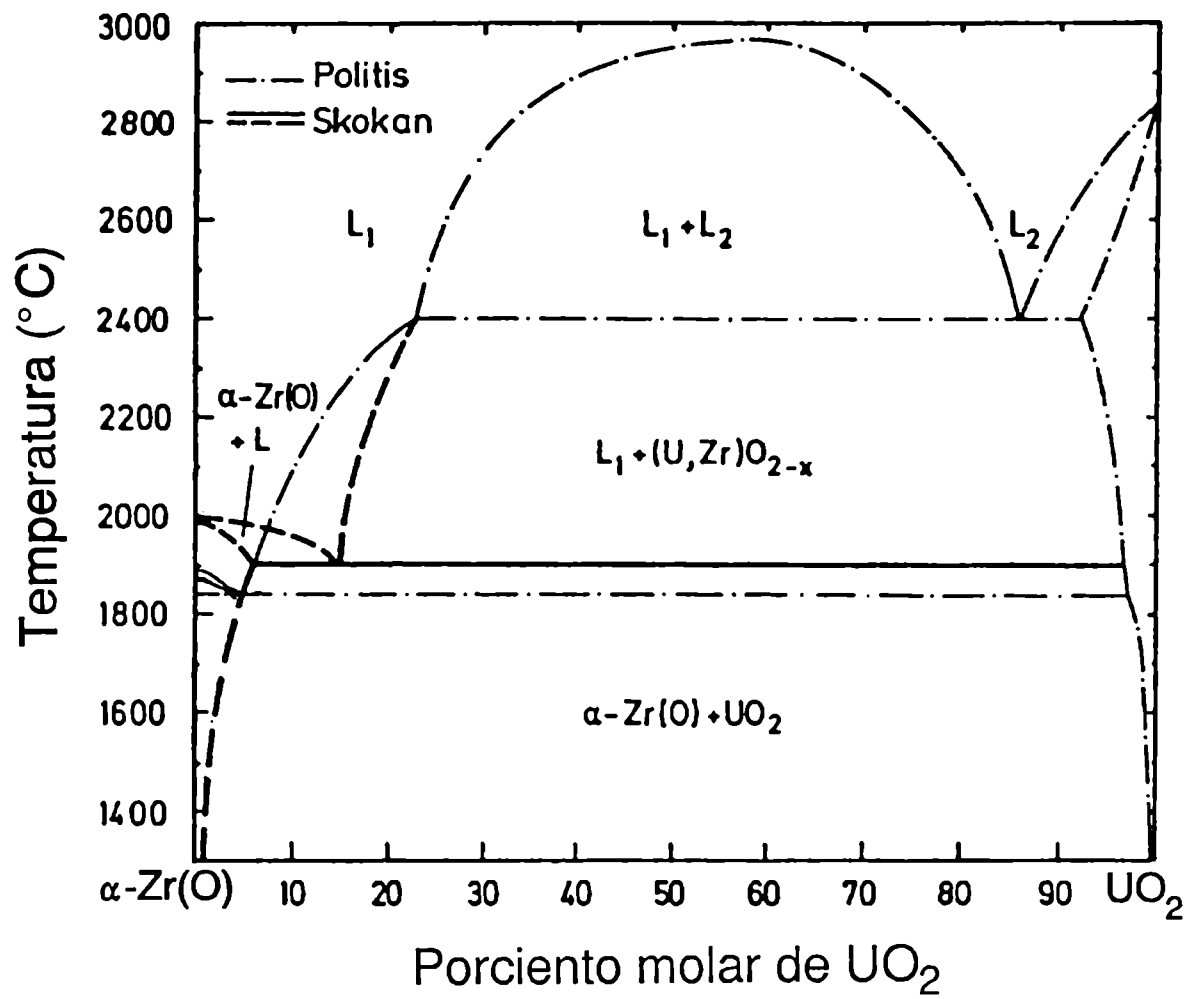


Figura (1.3) Diagrama de equilibrio pseudobinario $[\alpha\text{-Zr(O)}]/\text{UO}_2$ [Sko84].

fundido. Los estudios metalográficos de las muestras de allí extraídas y de las obtenidas en experimentos de laboratorio revelan una misma microestructura, donde aparecen fases que contienen uranio, circonio y oxígeno. A partir de los resultados de los experimentos se han elaborado modelos cuantitativos que dan cuenta de la cinética de disolución y se han dilucidado los mecanismos que operan así como la relación entre los aspectos cinéticos y termodinámicos de la interacción.

Ya en los experimentos preliminares se vio que la cinética de la reacción depende de la orientación de la superficie de UO_2 en disolución con respecto a la atracción gravitatoria que determina si se produce o no desplazamiento de fluido. En efecto, al disolverse el uranio en Zircaloy líquido se produce una aleación rica en uranio, de densidad más alta que la del Zircaloy. Si la aleación de uranio se encuentra por debajo del Zircaloy fundido, la configuración es mecánicamente estable y no hay movimiento de fluido. En este caso la cinética está controlada por un proceso de difusión. Si, en cambio, la superficie que se disuelve se encuentra en posición vertical, la configuración no es estable y se produce movimiento del fluido. En estas condiciones el control de la reacción se debe a la transferencia convectiva de masa. Ambos aspectos han sido analizados en sendos modelos elaborados por Olander y colaboradores [Kim87A] y [Kim87B].

Una serie de experimentos realizados por Hofmann y colaboradores [Die84], [Hag86] a temperaturas de hasta 2350°C , en los que se evitan los problemas convectivos, ha permitido extraer una cantidad de conclusiones acerca de la cinética de disolución del UO_2 cuando está gobernada por difusión:

- a) La cinética obedece una ley parabólica a partir de un cierto tiempo de incubación inicial. Durante esa etapa inicial se disuelve una cantidad importante de UO_2 (35.8wt%) en un intervalo de tiempo breve (56 s);
- b) Las energías de activación características de esa cinética son muy superiores a las habitualmente encontradas en los procesos de difusión de cada uno de los elementos en las fases que intervienen en la interacción sólida UO_2/Zry ;
- c) Debido a la reacción con el Zry fundido se produce desintegra-

ción del UO_2 sólido. Los experimentos muestran que el líquido penetra en el UO_2 a lo largo de fisuras y bordes de grano. El Zry reduce al óxido a su forma subestequiométrica UO_{2-x} , hasta alcanzar el límite inferior de solubilidad dado por el diagrama de equilibrio U/O mostrado en la Figura (1.8). Al continuar la reducción, se forma uranio metálico líquido, ya que su punto de fusión es de 1130°C . Este fenómeno tiene lugar inicialmente a lo largo de los caminos de difusión rápida en el UO_2 sólido cercanos a la interfase con el Zry líquido, produce una pérdida de cohesión del sólido e incrementa el área de contacto donde ocurre la difusión;

d) El ataque químico no es uniforme en toda la superficie de contacto de la muestra, de manera que se hace difícil obtener una determinación precisa del desplazamiento de la interfase sólido/líquido. La aparición de una fase cerámica $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ por encima del 30wt% de UO_2 disuelto en Zry fundido permite, por exámenes metalográficos, cuantificar la disolución del UO_2 .

Basado en estos resultados, el trabajo realizado por Wilhelm y García [Wil88] contiene un modelo en el que se hacen algunas hipótesis simplificadoras. Se considera que a temperaturas comprendidas entre 1760 y 2850°C sólo hay dos fases, UO_2 sólido y Zry líquido, y una única interfase. Se supone, además, que las diversas fases observadas metalográficamente a temperatura ambiente se forman durante el enfriamiento como resultado de los gradientes de concentración de oxígeno y uranio presentes a temperatura elevada. Esta suposición también está presente en el trabajo de Kim y Olander [Kim88A].

En cambio, ambos trabajos difieren en cuanto a cuál es la especie que controla la velocidad de la cinética. Mientras para Wilhelm y García es el oxígeno quien ejerce ese control, para Kim y Olander es el uranio quien lo hace. Sin embargo, en este último trabajo se hace uso del mecanismo de difusión de oxígeno para explicar la formación de canales en los bordes de grano del UO_2 . Esos canales serían el resultado de la reducción del óxido con formación de uranio metálico dando origen a caminos fáciles de acceso para el Zircaloy líquido.

Partiendo de sus respectivas hipótesis, en ambos trabajos

se resuelve la ecuación unidimensional de difusión de una única especie, uranio en un caso y oxígeno en el otro. En este último, [Wil88], se agrega una consideración más que permite explicar la alta energía de activación de la constante de la cinética parabólica. (Esta constante se obtiene al relacionar el cuadrado del desplazamiento de la interfase con el tiempo y satisface una ley exponencial, del tipo Arrhenius, con la temperatura). Dicha consideración se refiere a la superficie de contacto entre el UO_2 sólido y el Zry líquido, que debido a la disgregación del sólido, es considerablemente superior a la que se encontraría si la reacción se produjera en un plano. Para poder continuar con la descripción unidimensional se recurre a un artificio por medio del cual el coeficiente de difusión de oxígeno se hace depender de la posición de manera tal que lejos de la interfase se encuentra nuevamente el valor esperado para el Zircaloy líquido homogéneo. Este coeficiente efectivo de difusión conduce a un acuerdo muy bueno con los datos experimentales obtenidos por Hofmann y colaboradores [Hag86].

1.2 Interacciones químicas con formación de fases sólidas

El comportamiento químico y mecánico de las vainas de Zry depende fuertemente de su oxidación debida al contacto con el vapor de agua externo y con el combustible, UO_2 , en su interior.

En cuanto a las otras aleaciones que intervienen en diferentes piezas del núcleo, ya sean los aceros inoxidable austeníticos como ferríticos, así como las aleaciones base níquel como el Inconel, su comportamiento frente a la oxidación es similar al del Zry. En cambio, las temperaturas de fusión de las fases metálicas y los de los óxidos correspondientes muestran algunas diferencias significativas.

1.2.1 Oxidación de Zry en vapor de agua

Durante la operación normal de un reactor nuclear de poten-

cia, las vainas de los elementos combustibles se mantienen dentro del rango de temperaturas comprendido entre 665 y 625K en las caras interna y externa respectivamente, de manera que el Zircaloy se encuentra en fase α , de estructura hexagonal compacta.

A cualquier temperatura la reacción en la cara externa de la vaina con el agua refrigerante da lugar a la formación de una capa superficial de óxido ZrO_2 , en tanto que debajo de esta capa se genera α -Zr estabilizado con oxígeno que puede dar por resultado la fragilización de la vaina. Una falla de la refrigeración y la consecuente escalada de temperatura puede hacer que la vaina alcance el rango de temperatura donde la fase α transforma, en la zona central de la pared del tubo, a fase β de estructura cúbica centrada en el cuerpo. Esto ocurre por encima de los 860°C en el caso del Zr puro, en tanto que para el Zry-4 existe un rango bifásico $\alpha+\beta$ que va desde 810 hasta 950°C aproximadamente, que se desplaza hacia temperaturas superiores al aumentar el contenido de oxígeno [Chu79]. La reacción química entre el Zry y los materiales que lo rodean es más intensa cuanto más alta es la temperatura. Numerosos trabajos dan cuenta de este proceso que en general es controlado por la difusión de oxígeno, [Lei83], [Cox76], [Cox80], [Den81], [Den82], entre otros.

En la Figura (1.4) se ilustran los mecanismos básicos de la reacción Zry/vapor de agua [Hof89]. Sus etapas elementales son: (1) difusión de las moléculas de H_2O en el vapor; (2) quimisorción de las moléculas de H_2O en la superficie de la vaina de Zry; (3) disociación de la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno; difusión del oxígeno (4) en el óxido; (5) en la fase α y (6) en la fase β ; (7) recombinación del hidrógeno para formar H_2 y (8) desorción del hidrógeno gaseoso [Hof89].

La adsorción de un gas sobre la superficie de un metal es la acumulación de moléculas de ese gas sobre la superficie y es la primera etapa del proceso de reacción entre el metal y el gas. En una superficie limpia de metal hay en promedio 10^{15} sitios por cm^2 donde se pueden adsorber moléculas de gas. La ligadura entre la superficie y las moléculas adsorbidas es muy fuerte, lo que hace prácticamente imposible conseguir una superficie metálica perfectamente limpia. De acuerdo con la teoría cinética de los

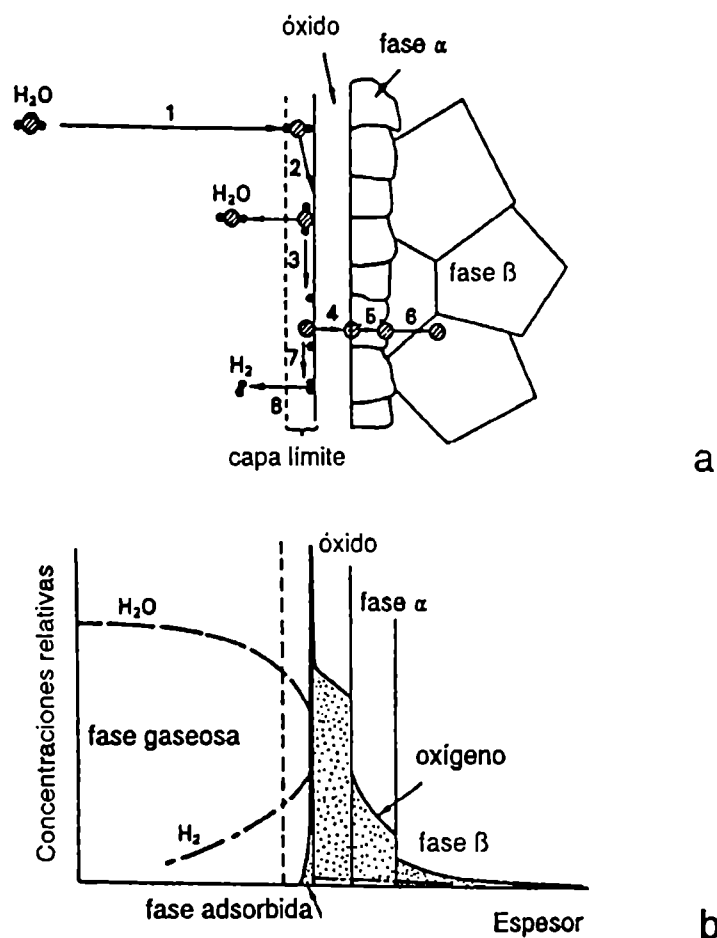


Figura (1.4) Mecanismos elementales de la oxidación de Zry en agua: a) proceso de oxidación; b) perfiles de concentración de las diferentes especies en las diferentes fases [Hof89].

gases, si todas las moléculas que impactan sobre una superficie limpia se adsorben, bastan sólo 2 segundos a una presión de 10^{-6} torr para formar una monocapa de gas adsorbido.

El proceso de adsorción produce una disminución de la energía libre superficial. Al mismo tiempo, las moléculas o átomos de gas pierden algún grado de libertad, por lo que la entropía disminuye. La disminución simultánea de la energía libre y de la entropía resulta en la disminución de la entalpía ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$);

la adsorción es un proceso exotérmico.

Es frecuente distinguir entre la adsorción física (fisisorción) y la química (quimisorción). En la primera, los átomos están ligados a la superficie por fuerzas físicas o de van der Waals. El proceso es similar a la condensación de un vapor y por lo tanto el calor generado en la fisisorción es del mismo orden que el de condensación ($\leq 10\text{Kcal/mol}$). Los átomos quimisorbidos, por el contrario, forman con la superficie ligaduras químicas, que son generalmente mucho más fuertes ($\geq 100\text{Kcal/mol}$). Otro aspecto que las distingue es que la fisisorción se produce a medida que los átomos impactan sobre la superficie. La quimisorción, en cambio procede lentamente y puede involucrar una energía de activación, es más específica, depende de la orientación cristalográfica y predomina en los sitios activos como defectos, agujeros o bordes y continúa hasta que se forma una monocapa en la superficie a diferencia de la fisisorción que puede dar lugar a capas múltiples [Kof66].

Bajo un régimen de provisión ilimitada de oxígeno desde el vapor, la velocidad de oxidación del Zry está determinada por el transporte de oxígeno a través de la capa de óxido subestequiométrico en crecimiento. El oxígeno consumido del agua se reparte entre la capa superficial de óxido, la capa subyacente de $\alpha\text{-Zr(O)}$ y la matriz de $\beta\text{-Zr}$.

El consumo de oxígeno y los espesores de las capas ricas en oxígeno crecen con el tiempo según leyes diferentes que dependen del rango de temperatura y del tiempo que ha durado la oxidación. Leistikow y colaboradores [Lei83] realizaron numerosos experimentos de oxidación en un amplio rango de temperaturas comprendidas entre 600 y 1600°C y exposiciones de hasta 25 horas. En la Figura (1.5) se muestran los resultados de las cinéticas de oxidación medidas por estos autores, donde se representa el incremento de masa por unidad de área debido a la captura de oxígeno en función del tiempo de oxidación. Por debajo de 1000°C la cinética de la reacción está gobernada por una ley cúbica. Esto significa que la masa de oxígeno capturada así como el espesor de la capa de óxido crecen con el tiempo en forma proporcional a $t^{1/3}$ [Lei83]. Por encima de 1000°C la cinética es parabólica

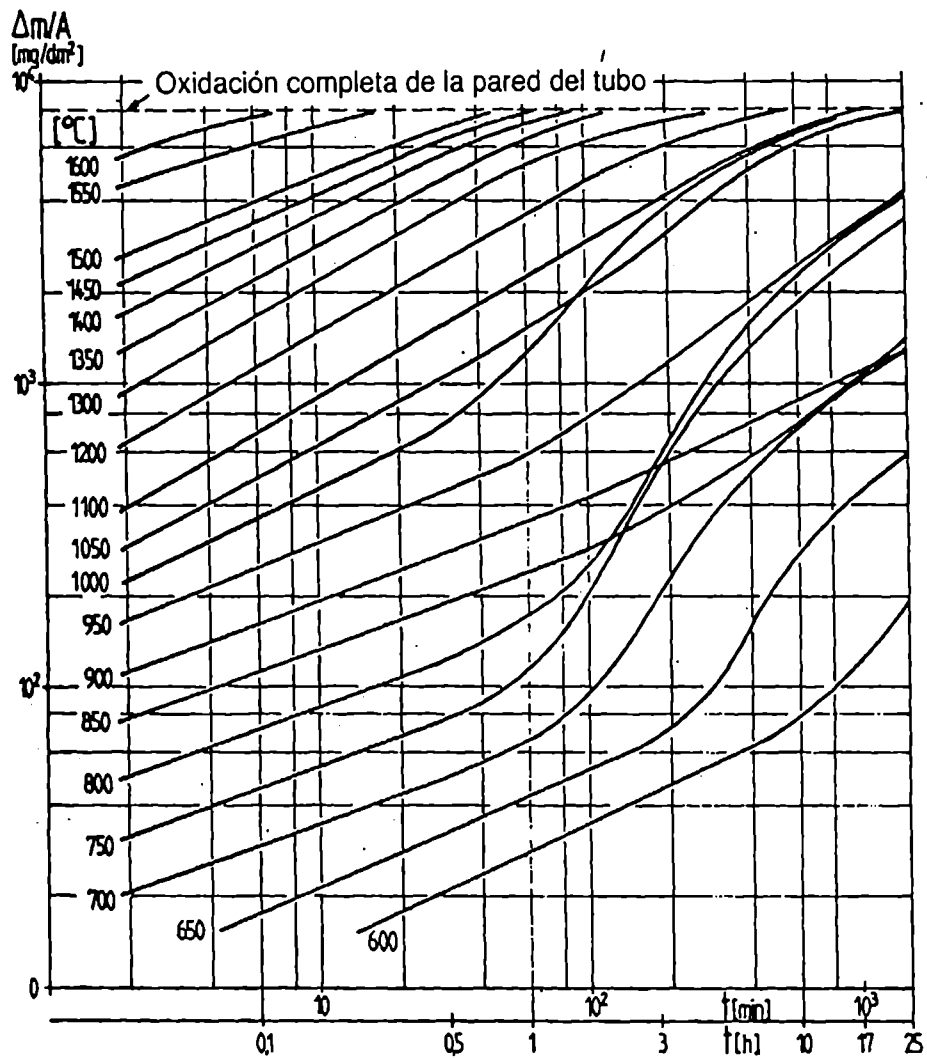


Figura (1.5) Cinética del incremento de masa durante la oxidación de Zry-4 [Lei83].

a $t^{1/3}$ [Lei83]. Por encima de 1000°C la cinética es parabólica (proporcional a \sqrt{t}) y la velocidad de la reacción (o constante parabólica) depende de la temperatura según una ley exponencial del tipo de Arrhenius. Tanto las cinéticas cúbicas como las parabólicas dan por resultado un óxido muy adherente y protector.

Las oxidaciones muy prolongadas a temperaturas inferiores a los 1100°C se ven perturbadas por el fenómeno conocido como "breakaway", esto es, la degradación mecánica de la capa de óxido por la cual se producen cambios estructurales que dan lugar al cambio de régimen de oxidación: la cinética deja de ser parabólica o cúbica para transformarse en lineal. Esto equivale a decir que el óxido pierde su carácter protector. Los cambios estructurales a que se hace referencia consisten en la aparición de fisuras que penetran profundamente en la capa de óxido y hacen que superficies metálicas frescas queden expuestas a la oxidación. La reacción exotérmica que se produce puede causar un incremento localizado muy importante de la temperatura.

A las temperaturas involucradas en los problemas de accidentes, el fenómeno de "breakaway" no tiene influencia ya que los defectos de la capa de óxido tienden a desaparecer en virtud de la gran movilidad de los átomos y el óxido continúa siendo compacto y protector.

A temperaturas superiores a aproximadamente 1500°C se hace notable la influencia del cambio de fase del ZrO_2 . Según se observa en el diagrama de equilibrio Zr-O (Figura (1.6)), en ese ámbito de temperaturas comienza a aparecer la fase cúbica del óxido en coexistencia con la fase tetragonal de más baja temperatura. Al crecer el óxido se forma una subcapa de óxido con estructura cúbica debajo de una capa tetragonal. La mayor difusividad de oxígeno en la fase cúbica da lugar a un aumento significativo en la velocidad de la reacción, que al ser representada en función de la temperatura en un gráfico tipo Arrhenius, muestra un salto ascendente alrededor de los 1500°C.

Lo dicho hasta aquí es válido si la provisión de oxígeno desde el vapor es ilimitada. Por el contrario, si dicha provisión está restringida, el proceso de oxidación puede llegar a consumir totalmente el oxígeno disponible de modo que la velocidad de la

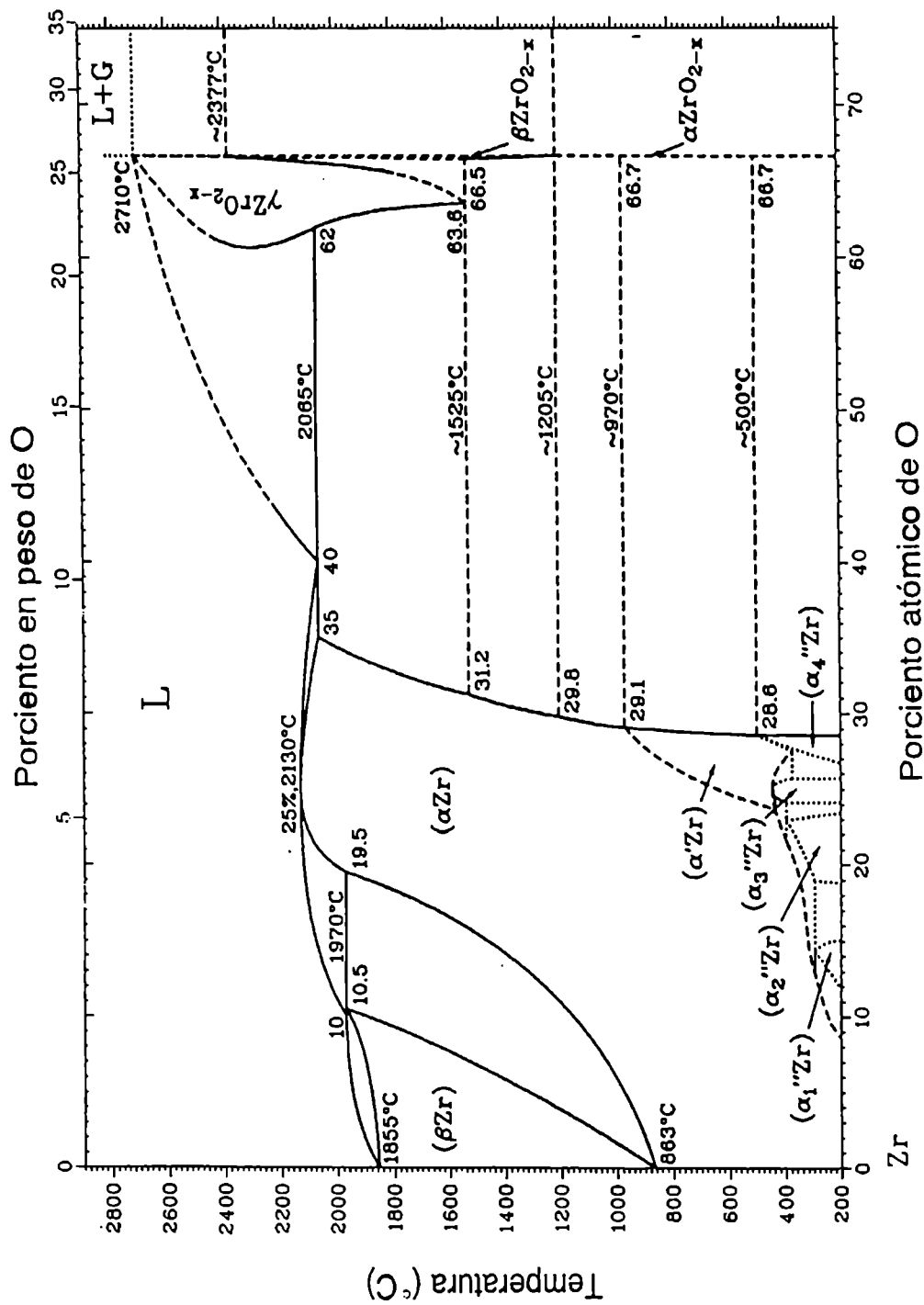


Figura (1.6) Diagrama de equilibrio Zr-O para una presión de 1 bar [Abr86].

reacción pasa a estar controlada por las propiedades de transporte del vapor. La interdifusión del vapor de agua y del hidrógeno eliminado dan por resultado para la velocidad de oxidación una dependencia lineal con el tiempo. Existe un valor límite para cada temperatura del flujo de vapor por debajo del cual comienza a observarse este fenómeno conocido como "steam starvation".

Dado que el intercambio de oxígeno entre la capa de óxido y el metal subyacente continúa, si la limitación en la provisión de oxígeno es muy severa, los gradientes de concentración de oxígeno tienden a nivelarse y en el caso extremo en que la entrada de oxígeno se interrumpe totalmente, la capa de óxido puede llegar a disolverse siempre que haya suficiente metal para absorber al oxígeno. La disolución del óxido deja al metal desnudo y, si la temperatura es suficientemente alta (superior a 1760°C), el metal se funde y escurre hacia las zonas inferiores del núcleo, al desaparecer el óxido que lo mantenía en su posición.

1.2.2 Interacción UO_2 sólido / Zry sólido

La predicción de posibles fallas en las vainas de los elementos combustibles estuvo orientada inicialmente al estudio de la captura de oxígeno proveniente del vapor de agua refrigerante por parte del Zircaloy, como único responsable de la formación de fase α . Sin embargo, se vio más tarde que a temperaturas muy altas, fuera del rango de operación normal, la interacción en la cara interna del tubo de Zircaloy con el dióxido de uranio también da por resultado la entrada de oxígeno al metal de la vaina, con una cinética tan rápida como la de la interacción en su cara externa. Por lo tanto, cuando se analizan situaciones de accidente, el limitar el estudio a la interacción en una sola de las caras conduce a una sobreestimación del tiempo de falla al menos en un factor 4.

El primer trabajo sobre la reacción química del dióxido de uranio con circonio y con aleaciones de circonio fue publicado por Mallet y colaboradores en 1957. Más tarde, en 1965, Grossmann y Rooney, también estudiaron este problema. Estas investigaciones

se llevaron a cabo a temperaturas inferiores a 1200°C y durante tiempos de reacción prolongados.

Experimentos más recientes destinados a estudiar la reacción química entre UO_2 y Zry , como los realizados por Hofmann y colaboradores y descritos en [Hof79] y [Hof84A], entre otros, llevados a cabo generalmente en laboratorio con probetas similares a los elementos combustibles utilizados en los reactores, muestran que la calidad del contacto entre la pastilla y la vaina determina si la reacción química se produce o no. Si el contacto entre las dos especies no es muy firme, es decir, si entre ambas superficies queda una película gaseosa, no se produce reacción por debajo de los 1500°C. (En los elementos combustibles esa película está formada por He a presión que es introducido en los mismos durante su fabricación, precisamente para dificultar el colapso entre la pastilla y la vaina).

La razón de que no se produzca la reacción se hace evidente a partir de lo que sigue. Supongamos que se produce la reacción de disociación del óxido, $\text{UO}_2 = \text{U} + \text{O}_2$, cuya constante de equilibrio es $\kappa_p = p(\text{O}_2)$, donde $p(\text{O}_2)$ es la presión parcial de oxígeno. Tomando los valores de la variación de energía libre ΔG dados por Kubaschewski [Kub67]

$$\Delta G = \begin{cases} 258000 - 40T & \text{para } 298 \leq T \leq 1405 \\ 269700 + 15.4 \log T - 97.0T & \text{para } 1405 \leq T \leq 2000 \end{cases} \quad (1.1)$$

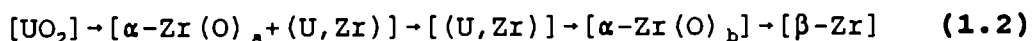
donde la temperatura T se mide en K y la energía libre en cal, se puede determinar la presión parcial de oxígeno usando la relación $\Delta G = -RT \ln \kappa_p$, que resulta ser muy baja, inferior a 10^{-19} atm aun en el punto de fusión. Esto equivale a decir que la densidad de oxígeno en esta zona es tan baja que no se produce prácticamente el transporte de oxígeno desde la pared externa de la pastilla a la interna del tubo [Kim81]. Así, si bien se debería producir la misma reacción que en la cara externa del tubo en contacto con el vapor refrigerante, es decir, ZrO_2 , $\alpha\text{-Zr}$ y eventualmente $\beta\text{-Zr}$, ésta se produce a tan baja velocidad que no merece ser tenida en cuenta.

Si la temperatura se eleva por encima de los 1500°C, y en efecto durante un accidente severo en un reactor nuclear de potencia la temperatura puede alcanzar valores considerablemente

superiores a éste, la diferencia en la dilatación térmica del UO_2 y del Zry ($10.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Bel61] y $5.85 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Met84], respectivamente) hace que la brecha entre ambas superficies se cierre, al menos en regiones localizadas. Este es uno de los mecanismos que posibilitan la interacción química entre ambas especies.

En los experimentos de laboratorio, como los descritos en [Hof79] y [Hof84A], se logra un buen contacto aplicando una presión externa suficientemente alta, que en los experimentos mencionados fue de 1 a 80 bar de argón. Se consigue así que la vaina colapse completamente sobre la pastilla. Por otra parte, la presencia de un gas inerte impide la reacción en la cara externa de la vaina, permitiendo así analizar en forma aislada el efecto de la reacción en la cara interna.

A partir de estos experimentos se pudo extraer una cantidad de conclusiones. En primer lugar, el Zry reduce parcialmente al UO_2 y da lugar a la formación de $\alpha\text{-Zr(O)}$ y de una aleación (U,Zr) rica en uranio de bajo punto de fusión (alrededor de 1150°C). La secuencia de fases que se observan al recorrer una sección transversal de las probetas desde el centro hacia el contorno, que es la misma para todas las temperaturas estudiadas, es:



como queda demostrado por las observaciones metalográficas y por los análisis realizados con microsonda electrónica y con espectrómetro Auger [Hof79], [Hof82], [Hof83A]. Estas fases se muestran esquemáticamente en la Figura (1.7) [Hof79] y serán designadas como fases I, II, III, IV y V respectivamente.

Paralelamente, en [Hof79] se realizaron también experimentos en el reactor y se vio que las reacciones químicas y las fases resultantes de la interacción son las mismas que en los experimentos de laboratorio. Los resultados muestran que el Zry absorbe oxígeno del UO_2 prácticamente a la misma velocidad a la que lo hace del vapor de agua de donde se concluye que los códigos de seguridad deben incluir a la oxidación interna al calcular la fragilización de la vaina. Sin embargo, la entrada de oxígeno al Zircaloy desde el UO_2 da lugar a una sucesión de fases completa-

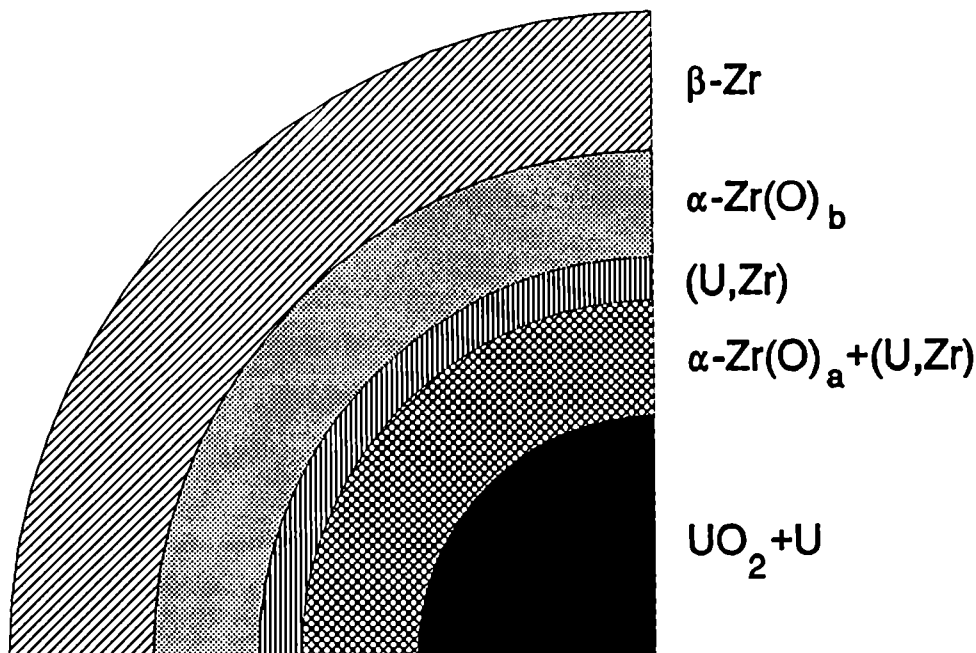


Figura (1.7) Representación esquemática de la formación de fases durante la interacción $\text{UO}_2/\text{Zr}/\text{Ar}$.

mente diferente a la producida como resultado de la interacción con el vapor de agua. La ausencia de una capa superficial de ZrO_2 sobre la cara interna de la vaina de Zircaloy en contacto con el dióxido de uranio se explica al analizar las energías libres de formación de los dióxidos de uranio y circonio. En efecto, en [Kub67] encontramos que para la reacción $\text{ZrO}_2 = \text{Zr} + \text{O}_2$ la variación de energía libre tiene la expresión

$$\Delta G = \begin{cases} 259940 + 4.33 T \log T - 59.12 T & \text{para } 298 \leq T \leq 1143 \\ 260200 + 6.44 T \log T - 65.99 T & \text{para } 1478 \leq T \leq 2138 \end{cases}$$

en tanto que para la reacción de disociación $\text{UO}_2 = \text{U} + \text{O}_2$ la variación de energía libre tiene la forma dada por la ecuación (1.1). A partir de estos valores y postulando la reacción $\text{UO}_2 + \text{Zr} = \text{U} + \text{ZrO}_2$ se obtienen valores positivos para ΔG tanto en el rango de las bajas como de las altas temperaturas, lo que indica que la reac-

ción es imposible. Sin embargo, el circonio es muy ávido de oxígeno y, mientras no esté saturado con oxígeno, es capaz de reducir al dióxido de uranio estequiométrico a su forma subestequiométrica, UO_{2-x} , cuya composición está acotada por el límite inferior de la zona bifásica UO_{2-x}/U en el diagrama de equilibrio U/O mostrado en la Figura (1.8). Se encontró [Fry68] que este límite inferior puede ser bien descrito por la ecuación

$$\ln x = -3.678 - 12675/T$$

donde x representa el apartamiento de la estequiometría y T es la temperatura absoluta. Esta expresión es válida en el rango de temperaturas que va desde los 1200°C hasta el punto de fusión del dióxido de uranio, cercano a los 2850°C .

Las mediciones con el espectrómetro Auger muestran que la fase I (UO_2) contiene fundamentalmente uranio y oxígeno y pequeñas cantidades de circonio metálico cerca de la interfase I/II, hasta profundidades de unos pocos micrones [Ola83A]. Este resultado no es sorprendente si tenemos en cuenta que la difusión de Zr^{+4} en la subred catiónica de UO_2 no puede ser muy diferente a la autodifusión de U^{+4} en UO_2 y que ésta última es varios órdenes de magnitud inferior a la autodifusión de O^{-2} en UO_2 (la relación entre ambas es de 10^9 a 1600°C [Bel61]). La presencia de circonio metálico en sitios más alejados de la interfase I/II, que ocurre particularmente a temperaturas muy elevadas, siempre está asociada con los poros del dióxido de uranio [Kim88A]. Según estos autores los estudios metalográficos revelan que la porosidad en la región del óxido cercana a la interfase es significativamente mayor que en el UO_2 recién fabricado. El volumen adicional de poros parece dudoso que sea debido al arranque de partículas metálicas durante el pulido. En cambio, su aparición puede ser mejor explicada en relación con la producción de partículas de uranio metálico dentro de la microestructura.

Existe alguna controversia acerca del momento en que se forman esas partículas. Por un lado, Hofmann y colaboradores [Die84], [Hof84A] afirman que los precipitados de uranio están presentes durante la reacción y que se producen debido a la absorción continuada de oxígeno por parte del circonio. En cambio,

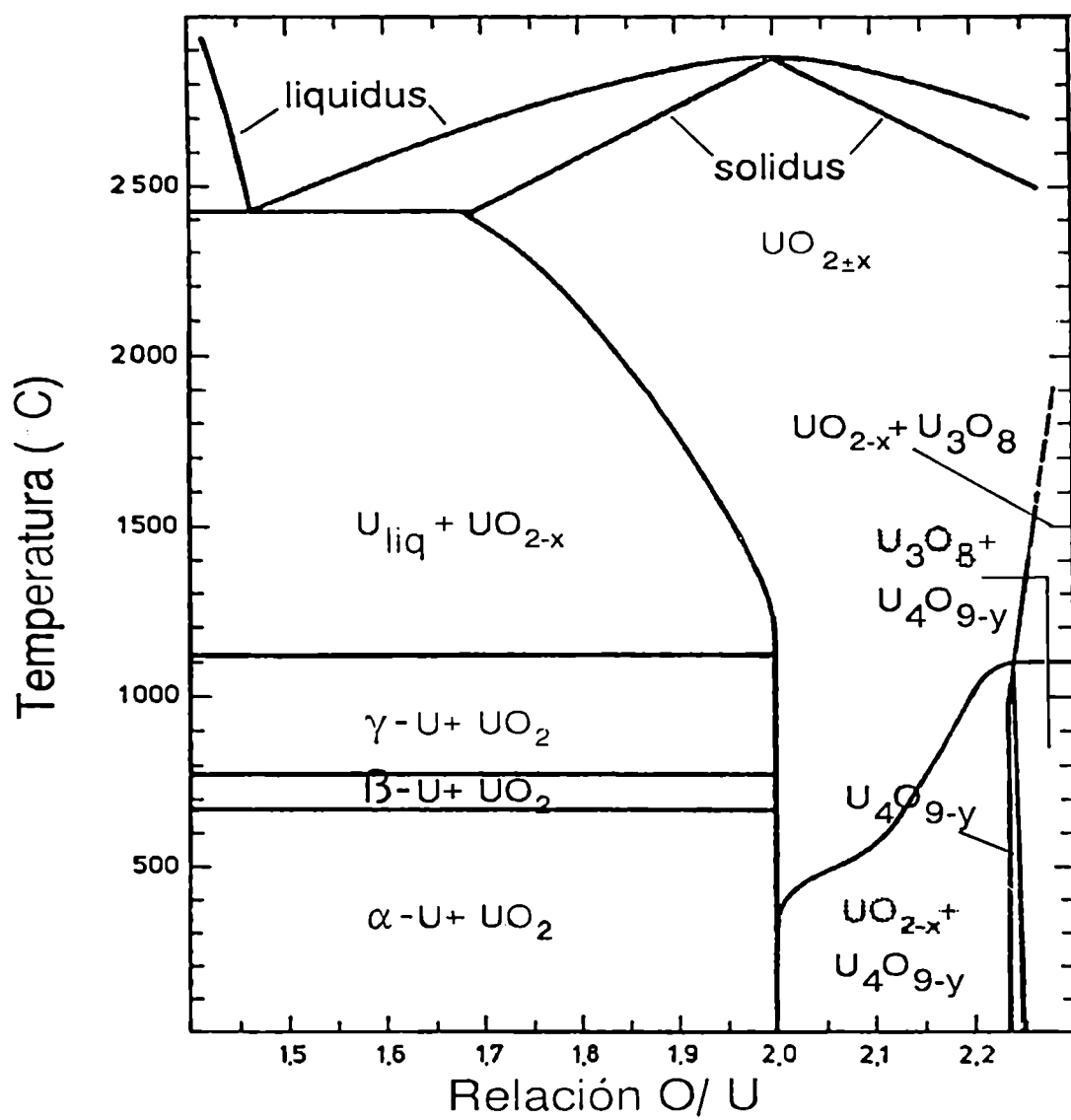


Figura (1.8) Detalle del diagrama de equilibrio O/U.

Olander y Kim [Kim88A] aseguran que a alta temperatura existe el dióxido de uranio subestequiométrico como única fase y que la aparición de las partículas de uranio metálico se produce durante el enfriamiento. Es imposible retener la fase UO_{2-x} a temperatura ambiente; la reacción de descomposición es $\text{UO}_{2-x} \rightarrow (1-x/2) \text{UO}_2 + (x/2) \text{U}$. En el óxido subestequiométrico la difusión de oxígeno se produce fundamentalmente por el mecanismo de vacancias [Kim81].

Ya que la concentración de vacancias generadas térmicamente (un valor típico cerca del punto de fusión es 10^{-4}) es despreciable frente a las vacancias extrínsecas que surgen de la desviación de la estequiometría (cuya concentración es del orden de 10^{-2} o superior), se tiene que la concentración de vacancias es $\theta_v = x/2$. La difusión de O^{2-} en UO_{2-x} es fuertemente dependiente de la concentración de vacancias aniónicas; el coeficiente de auto-difusión es proporcional al producto $\theta_v(1-\theta_v)$ [Kim81], donde θ_v representa la fracción de sitios aniónicos vacantes. En el óxido estequiométrico, en cambio, los mecanismos de difusión por vacancias y por intersticiales son de similar importancia y ambos coeficientes de difusión deben sumarse para representar el proceso de difusión en su conjunto. Sin embargo, por tratarse de defectos intrínsecos, su concentración es al menos dos órdenes de magnitud menor que en el caso del óxido subestequiométrico de manera que la difusión de oxígeno en UO_{2-x} es mucho más rápida (al menos 100 veces mayor) que en UO_2 .

La fase $\alpha\text{-Zr(O)}_a$ se forma en la franja externa de la región inicialmente ocupada por el UO_2 , debido a la disolución de combustible por parte del Zry. En la misma zona se forma además U metálico que no permanece en la interfase sino que se traslada a lo largo de los bordes de grano α para interactuar con el Zr pobre en oxígeno y formar la aleación (U,Zr).

Las micrografías que se reproducen en las Figuras (1.9) y (1.10) revelan que la fase II consiste de granos $\alpha\text{-Zr(O)}$ relativamente pequeños, alargados en la dirección radial, que contienen pequeños globos de (U,Zr). En los bordes de grano se observan canales continuos de (U,Zr) [Hof82].

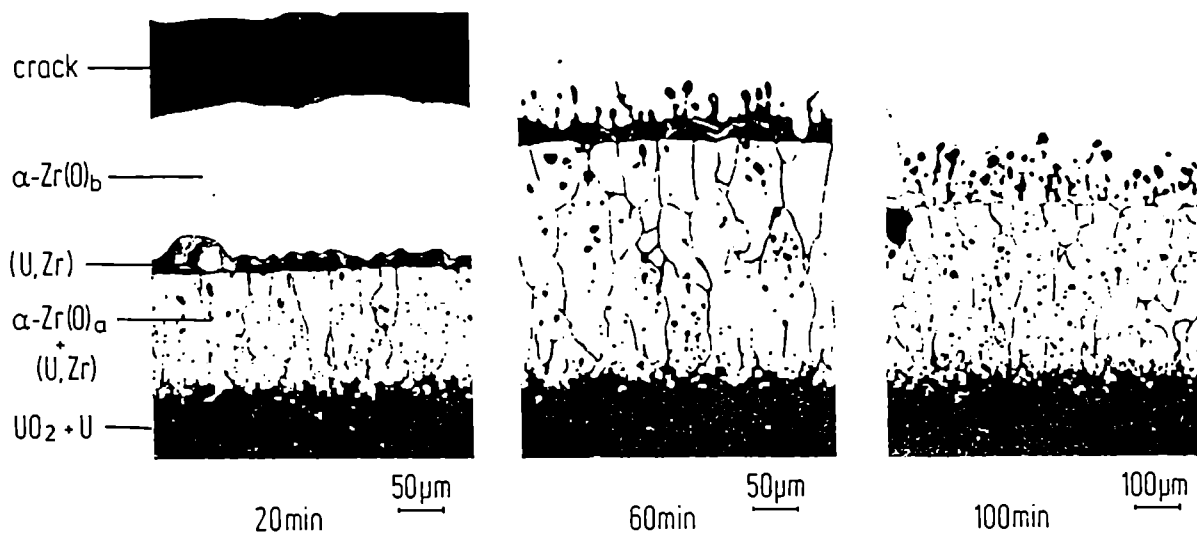


Figura (1.9) Micrografías obtenidas para distintos tiempos de interacción UO_2/Zry a 1400°C . Se observa el cambio de forma de la fase (U,Zr) [Hof84A].

Esta misma aleación constituye también la fase III y exhibe la propiedad de ser líquida por encima de los 1150°C aproximadamente. Consiste principalmente de uranio y contiene cantidades de circonio generalmente inferiores al 10% en peso y muy pequeñas cantidades de oxígeno, en general por debajo del 0.3% en peso.

Esta aleación forma una capa uniforme y cerrada hasta temperaturas de alrededor de 1400°C , si la interacción es suficientemente breve (de unos pocos minutos a esa temperatura). Ya al cabo de 20 minutos a 1400°C la interfase $[\alpha\text{-Zr(O)}_6]/(\text{U,Zr})$ tiene una apariencia rugosa. Para tiempos o temperaturas mayores la fase (U,Zr) adquiere el aspecto de islotes y en ciertas regiones quedan en contacto las dos fases $\alpha\text{-Zr(O)}$ (fases II y IV) [Hof84C]. En la sección 5.1.2.9 se dará un argumento que justifica la inestabilidad de esta interfase.

El pequeño espesor de la capa de aleación (U,Zr) que se for-

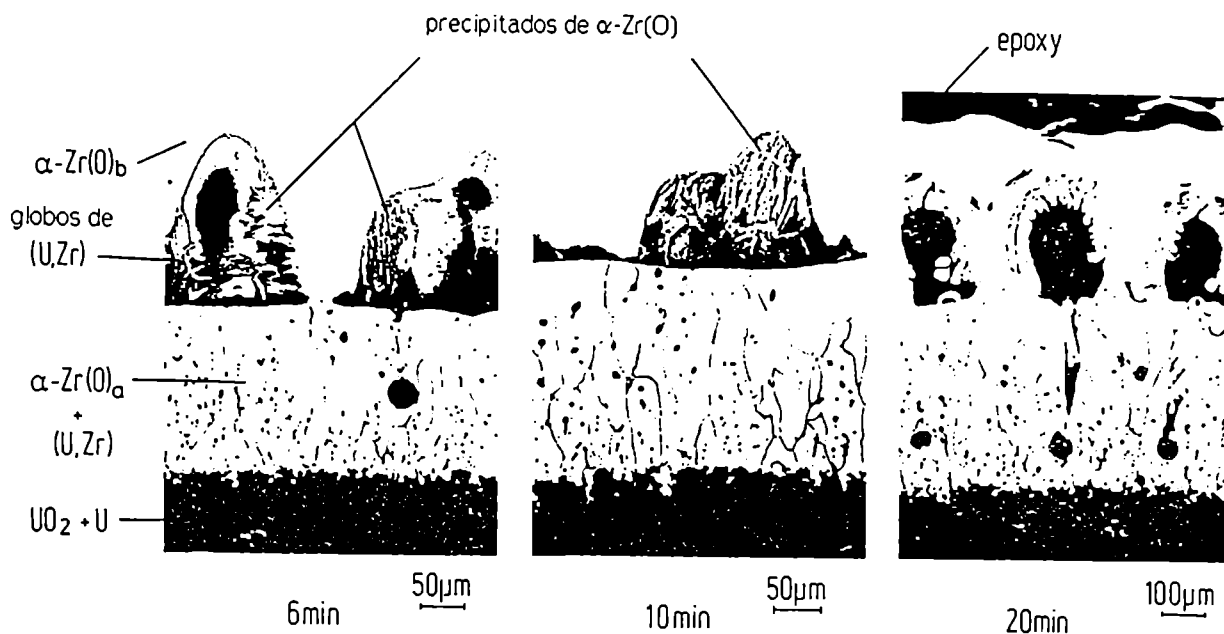


Figura (1.10) Micrografías obtenidas para distintos tiempos de interacción UO_2/Zry a 1600°C . Se observa la aparición de $\alpha\text{-Zr(O)}$ dentro de la fase (U,Zr) [Hof84A].

ma al comienzo de la reacción en relación con los espesores de las otras fases sugiere que su energía libre de volumen debe ser seguramente elevada. En cambio su energía libre de superficie debe ser pequeña ya que esta fase tiende a desplegar una superficie mayor que la que corresponde a un frente plano. El compromiso entre ambas energías libres dará el mínimo de energía libre total.

A medida que la vaina se va saturando con oxígeno, el Zr de la aleación (U,Zr) , que tiene mayor afinidad por el oxígeno que el U, comienza a reaccionar con el O para formar más $\alpha\text{-Zr(O)}$. Aumenta así la concentración de U en la aleación (U,Zr) a la vez que la de Zr disminuye.

A temperaturas inferiores a 1400°C pero para tratamientos muy prolongados, la capa de (U,Zr) se transforma en pequeñas partículas esféricas, como resultado de dos fenómenos. Por un lado,

el crecimiento de fase α adicional dentro de la región de (U,Zr) deja aisladas ciertas porciones de la aleación líquida. Por otro lado, la tendencia hacia un estado de equilibrio más estable, determina la necesidad de reducir la energía interfacial entre la aleación líquida y la matriz α que la rodea.

Después de interacciones muy prolongadas a temperaturas superiores a 1500°C, la fase (U,Zr) toma la forma de grandes globos dentro de la capa $[\alpha\text{-Zr(O)}_2]$. La formación de fase α adicional dentro de los globos de (U,Zr) deja una estructura complicada de precipitados α con forma de láminas, inmersos en una aleación líquida que contiene no sólo U y Zr sino también los aleantes del Zry, es decir, Sn, Fe y Cr.

La forma que adquieren las partículas de (U,Zr) está relacionada, naturalmente con la minimización de la energía libre de superficie [She69]. Consideremos primero la forma de una partícula de (U,Zr) situada dentro de un grano α . Supongamos que la tensión superficial en la interfase $\alpha/(U,Zr)$, $\gamma_{\alpha 1}$, es la misma para todas las orientaciones de la interfase. En este caso, la energía libre superficial se minimiza cuando la superficie tiene un área mínima. La forma de equilibrio de la partícula es entonces esférica (Figura (1.11).a).

Cuando la partícula de (U,Zr) está en un borde de grano, su forma de equilibrio no es una esfera. En este caso la energía libre está determinada no sólo por la interfase $\alpha/(U,Zr)$ sino también por la del borde de grano. El equilibrio se alcanza cuando se minimiza la energía libre total. El ángulo de equilibrio en la intersección entre el borde de grano y la partícula de (U,Zr) puede obtenerse sumando las fuerzas que actúan en ese punto de intersección (Figura (1.11).b). En la dirección x se obtiene:

$$\gamma_{\alpha\alpha} - 2\gamma_{\alpha 1} \cos \frac{\omega}{2} = 0 \quad (1.5)$$

En la dirección y la ecuación correspondiente no aporta ninguna información. Al mismo resultado (1.5) se arriba razonando a partir de las energías, calculando el trabajo que hacen esas fuerzas cuando el punto de intersección se desplaza e imponiendo luego la condición de derivada nula.

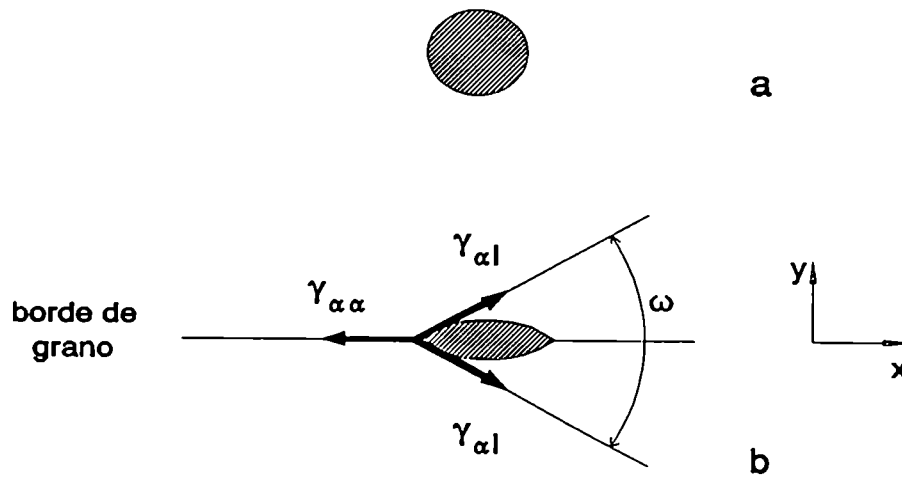


Figura (1.11) Forma de equilibrio de una partícula de (U,Zr) **a.** dentro de un grano α y **b.** en un borde de grano [She69].

En un caso general, si un borde de grano se mueve y alcanza a una partícula esférica del tipo mostrado en la Figura (1.11).a [She69], la partícula cambia de forma y se dispersa a lo largo del borde de grano hasta alcanzar la forma que se muestra en la Figura (1.11).b. El grado de dispersión depende de la relación $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha l}$ o, en forma equivalente, del ángulo de contacto ω . Si $\gamma_{\alpha l} > \gamma_{\alpha\alpha}$, entonces ω se aproxima a 180° y no se produce dispersión. En el otro extremo, si $2\gamma_{\alpha l} < \gamma_{\alpha\alpha}$, entonces $\omega=0$ y la partícula se dispersa hasta cubrir todo el borde grano, minimizando así la energía libre. En el proceso de dispersión cada elemento de área en el borde de grano es reemplazado por dos elementos de interfase α/l , y esto hace que la energía interfacial decrezca ya que $2\gamma_{\alpha l} < \gamma_{\alpha\alpha}$. En este caso se dice que la fase l , (U,Zr) líquido, moja los bordes de grano α [She69].

La observación de las metalografías [Hof84A] muestra que estas consideraciones generales se aplican al caso que nos interesa aquí.

En las fases IV (α -Zr(O)_p) y V (β -Zry) no se ha detectado la presencia de uranio [Hof79] y por lo tanto tienen la misma composición química que las fases α y β que se forman durante la oxidación del Zry en vapor de agua.

En resumen, mientras el oxígeno es extraído del UO₂ y difunde desde la interfase entre el combustible y la vaina para formar α -Zr y β -Zr, el uranio también fluye en la misma dirección para formar la aleación (U,Zr), rica en uranio. El transporte de oxígeno a través de la zona II, [α -Zr+(U,Zr)], se realiza en parte por difusión a través de los granos sólidos de fase α -Zr y en parte por convexión a través de los canales líquidos de (U,Zr). En cambio, debido al bajo coeficiente de difusión de uranio en α -Zr, el transporte de uranio en esta zona se realiza fundamentalmente por convexión a través de los canales de (U,Zr).

P.Hofmann y D.Kerwin-Peck [Hof84A] realizaron también experimentos similares hasta temperaturas próximas a la de fusión del Zry. Al trabajar a temperaturas más altas y durante tiempos más largos que en [Hof79] observaron que la fase β llega a desaparecer (cuando la interfase entre [α -Zr(O)_p] y [β -Zr] alcanza la cara externa de la vaina) después de lo cual, las otras interfases también van frenándose aunque su contenido de oxígeno continúa en aumento, tendiendo a la saturación. Sólo para dar una idea de órdenes de magnitud digamos que la fase β ya no aparece al cabo de 70 minutos a 1400°C y de 6 minutos a 1700°C.

Estos autores también observaron en experimentos isotérmicos llevados a cabo en atmósfera de argón [Hof79], [Hof84A] una disminución tanto en el diámetro externo de la vaina como en el de la pastilla, que tienden a alcanzar, al cabo de algunos minutos de interacción, un nuevo valor estacionario. Asimismo se vio que la reducción del diámetro es más importante cuanto más alta es la temperatura, para un dado tiempo de interacción. A partir de las curvas que encontramos en [Hof84A], donde se representa el diámetro externo de la vaina en función de \sqrt{t} para una temperatura fija de 1600°C, obtenemos:

$$d(t, 1600^{\circ}\text{C}) = -5.66 \times 10^{-3} \sqrt{t} + 10.6 \text{ mm}$$

Análogamente, de la representación en función de la temperatura para un tiempo fijo de 10 minutos resulta

$$d(10\text{min}, T) = -2.6 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C}) + 10.86 \text{ mm}$$

La disminución del diámetro de la pastilla indica que toda la red de circonio se desplaza hacia el centro. De acuerdo con las dos expresiones anteriores para el diámetro, proponemos para el radio una función de la temperatura y del tiempo de la forma

$$r(t, T) = a(T) \sqrt{t} + b(T)$$

La velocidad de desplazamiento de la red está dada por

$$v(t, T) = \frac{dr(t, T)}{dt} = \frac{a(T)}{2\sqrt{t}} = \frac{k(T)}{\sqrt{t}}$$

que indica que el movimiento es parabólico. Para evaluar la constante de proporcionalidad $k(T)$ usamos los datos para $t=10$ min:

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{1}{2} \frac{r(10\text{min}, T) - b(T)}{\sqrt{T}} \\ &= -2.55 \times 10^{-7} T(^{\circ}\text{C}) + 2.665 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}^{1/2}} \end{aligned}$$

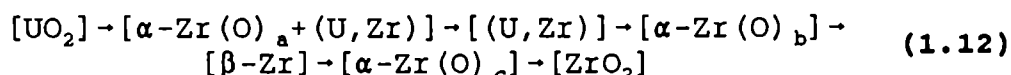
de donde se obtiene la expresión general para el radio externo de la pastilla

$$r(t, T) = -5.1 \times 10^{-7} T(^{\circ}\text{C}) + 5.33 \times 10^{-4} \sqrt{t} + 5.3 \text{ cm}$$

Cualquier intento de explicar la razón de la secuencia de fases producidas durante esta interacción tropieza con la dificultad de la escasez o ausencia de datos experimentales sobre energías libres de superficie y de volumen de los compuestos involucrados. En un trabajo realizado por Hofmann y colaboradores [Hof84B] se postulan diferentes secuencias posibles para las fases y se calcula la energía interfacial que se obtendría en cada caso. Se comprueba que la situación de mínima energía superficial corresponde al ordenamiento que se observa en la realidad.

1.2.3 Interacción UO_2 sólido / Zry sólido / vapor de agua

Más recientemente, P. Hofmann y colaboradores [Hof88] realizaron experimentos de oxidación combinada, interna y externa, de vainas de Zircaloy, tanto en condiciones isotérmicas como de transitorios de temperatura, abarcando el rango que va desde 900 hasta 2000°C. La secuencia de fases que se observan al recorrer una sección transversal de las probetas desde el centro hacia el contorno es:



las que se muestran esquemáticamente en la Figura (1.12)

Las fases $\alpha\text{-Zr(O)}_{a,b}$ que se forman en el interior y la fase $\alpha\text{-Zr(O)}_c$ que se forma en el exterior crecen aproximadamente a la misma velocidad. Debido a que el potencial químico de oxígeno del vapor es mucho más alto que el del UO_2 , se forma una capa de ZrO_2 en la cara externa pero no en la interna. El autor determinó los espesores de las diversas capas que resultan de la interacción en función del tiempo y de la temperatura. Dado que inicialmente la cinética es parabólica, se calcularon las constantes de las reacciones siguiendo el mismo procedimiento que se describió más arriba.

Sin embargo, la validez de las leyes parabólicas se mantiene mientras los flujos de oxígeno provenientes de ambas caras no se superpongan. Como consecuencia del muy pequeño espesor de la pared del tubo, al cabo de algún tiempo de interacción ambas oxidaciones influyen una sobre la otra de manera que los desplazamientos de las interfases se aceleran, la fase β desaparece y las dos fases $\alpha\text{-Zr(O)}_b$ y $\alpha\text{-Zr(O)}_c$ se transforman en una sola. Esto ocurre al cabo de unos 30 minutos a 1200°C y de 3 minutos a 1400°C. A partir de este momento la vaina es completamente frágil y mecánicamente inestable de modo que las fuerzas, aunque sean pequeñas, que aparecen durante el enfriamiento, o la manipulación posterior de las probetas hacen que se desintegren.

Después de la desaparición de la fase β la interacción puede continuar hasta que las fases α se saturan en O. Una vez alcanza-

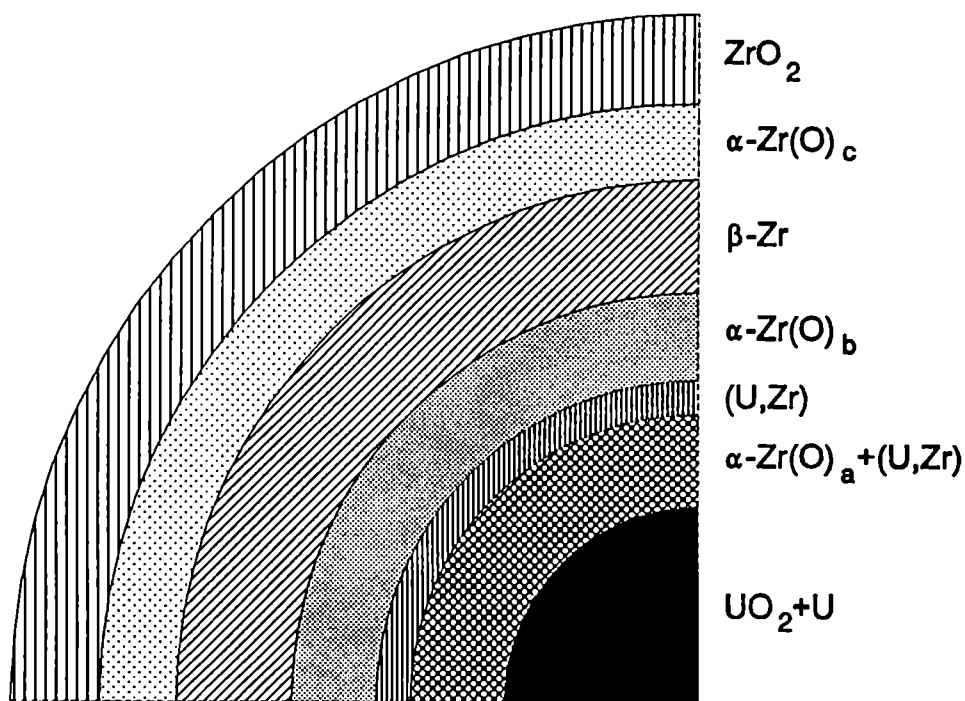


Figura (1.12) Representación esquemática de la formación de fases durante la reacción $\text{UO}_2/\text{Zry}/\text{H}_2\text{O}$.

da la saturación, la fase (U,Zr) se convierte en el óxido mixto $(\text{U},\text{Zr})\text{O}_2$.

La comparación de las velocidades de reacción para las interacciones UO_2/Zry , O_2/Zry y $\text{H}_2\text{O}/\text{Zry}$ arroja un resultado muy importante: en los tres casos esas velocidades son aproximadamente iguales de donde se concluye que la etapa que controla la velocidad de la reacción es en los tres casos la difusión de oxígeno.

Si bien la temperatura de fusión del Zircaloy es de 1760°C , en los experimentos a que hacemos mención se alcanzaron temperaturas muy superiores sin llegar a la fusión. Esto es porque el punto de fusión de la fase α saturada en O se ha desplazado hasta 1960°C , como lo demuestra el diagrama de equilibrio $\text{Zr}-\text{O}$.

1.3 Sistema ternario U/Zr/O

Cualquier interpretación que se quiera hacer de los resultados experimentales que hemos comentado hasta aquí requiere de un conocimiento preciso del diagrama de equilibrio ternario U/Zr/O.

La primera referencia a este sistema que se encuentra en la literatura data de 1955 en que Saller y colaboradores propusieron en forma tentativa tres secciones isotérmicas a temperaturas inferiores a 1100°C. Muchos años después, Politis [Hof79] determinó secciones isotérmicas a 1000, 1500 y 2000°C y el diagrama cuasibinario entre UO_2 y la fase α saturada en oxígeno que denominó Zr(O) . Skokan [Sko84] estudió más tarde las relaciones de fases entre 1500 y 2000°C, realizando experimentos dirigidos a esclarecer ciertas contradicciones entre las secciones ternarias y el diagrama temperatura/composición cuasibinario así como para determinar las curvas liquidus a intervalos de 100°C en ese ámbito. Más recientemente, estos resultados fueron revisados por Yamanaka y colaboradores [Yam85] quienes construyeron una sección isotérmica a 1000°C levemente diferente a la de Politis.

En la Figura (1.3) se mostró el diagrama pseudobinario [$\alpha\text{-Zr(O)}$]/ UO_2 y en las Figuras (1.6) y (1.8), los diagramas binarios O/Zr y U/O. En la Figura (1.13) aparece el diagrama binario U/Zr y en las Figuras (1.14), (1.15), (1.16), (1.17) y (1.18) se muestran las secciones isotérmicas del diagrama ternario U/Zr/O a 1000, 1500, 1600, 1800 y 2000°C, respectivamente.

El aspecto más saliente de este diagrama ternario es la existencia de una zona central trifásica bastante extendida formada por $\text{UO}_2 + \alpha\text{-Zr(O)} + (\text{U,Zr})$, éste último en forma de líquido o de solución sólida. El UO_2 es estable con $\alpha\text{-Zr(O)}$ pero no con $\beta\text{-Zr}$. Esto explica el resultado encontrado experimentalmente por el cual el óxido de uranio es reducido parcialmente en tanto el circonio no esté saturado con oxígeno. Al aumentar la temperatura, el campo del (U,Zr) se extiende hacia el Zr y la concentración de la zona de tres fases cambia del mismo modo.

Dado que a temperaturas superiores a 1525°C el óxido subestequiométrico ZrO_{2-x} coexiste con $\alpha\text{-Zr(O)}$, como se ve en el diagrama binario Zr/O (Figura (1.6)), se puede suponer que existe

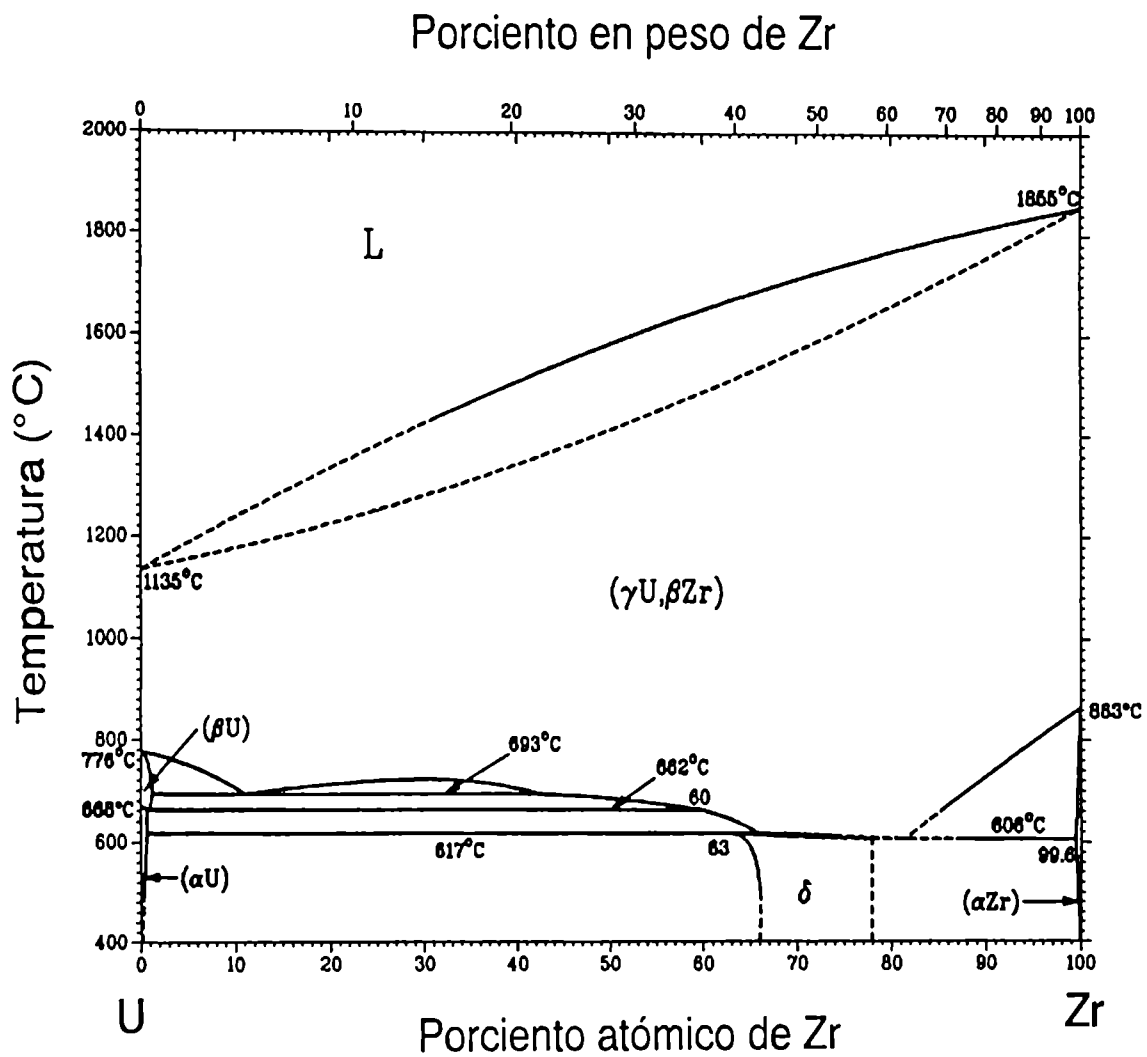


Figura (1.13) Diagrama de equilibrio U/Zr [She89].

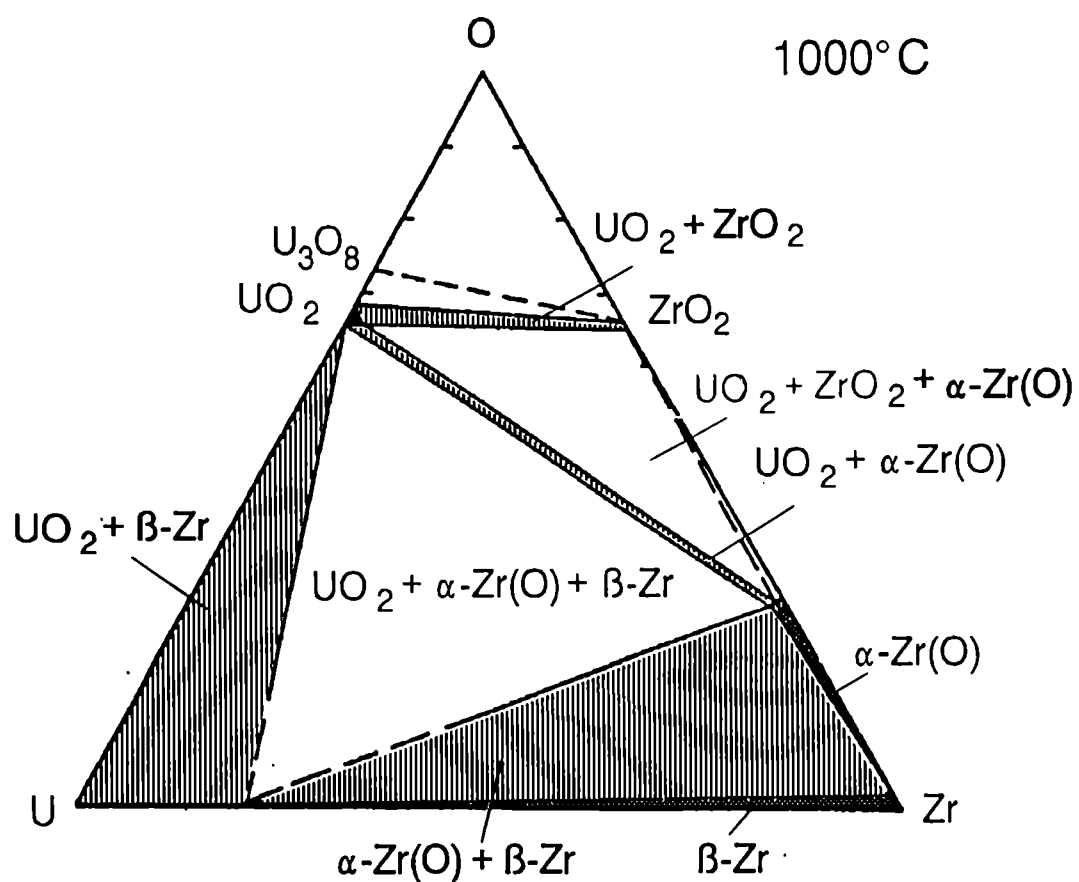


Figura (1.14) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1000°C [Yam85].

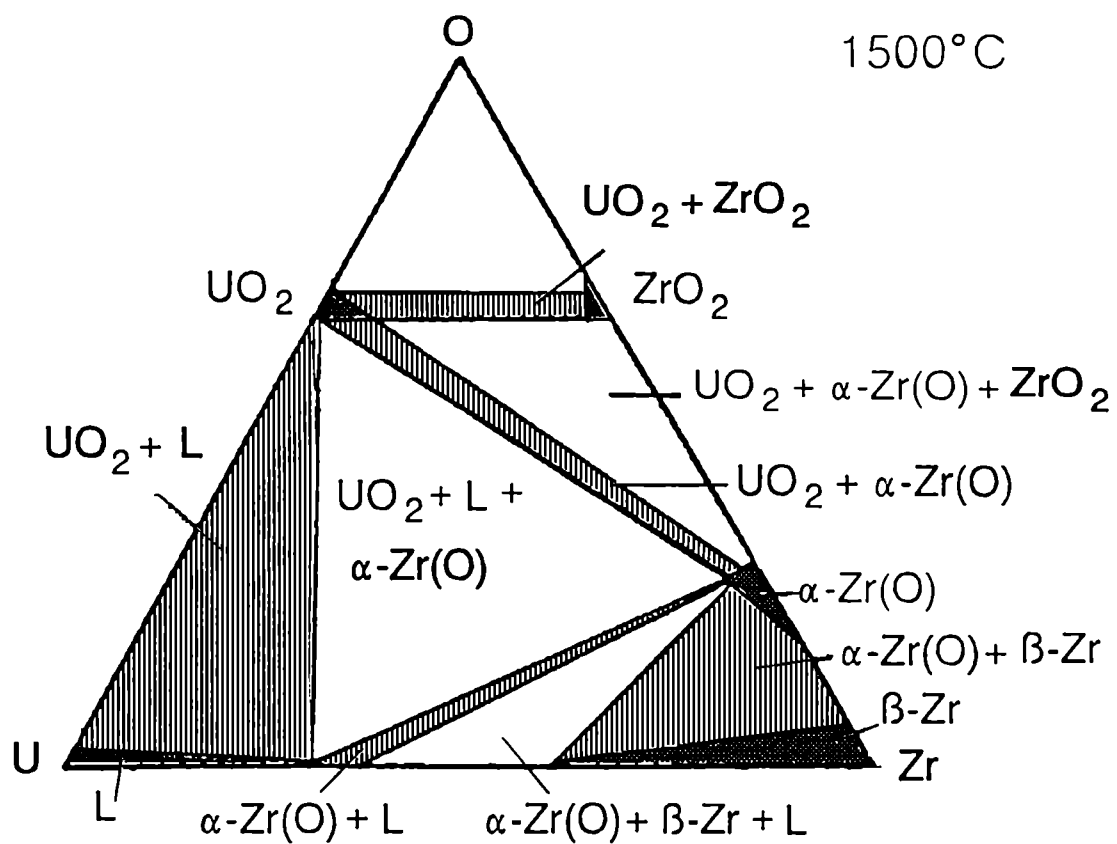
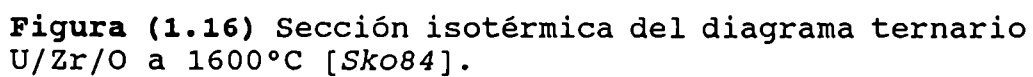


Figura (1.15) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1500°C [Yam85].



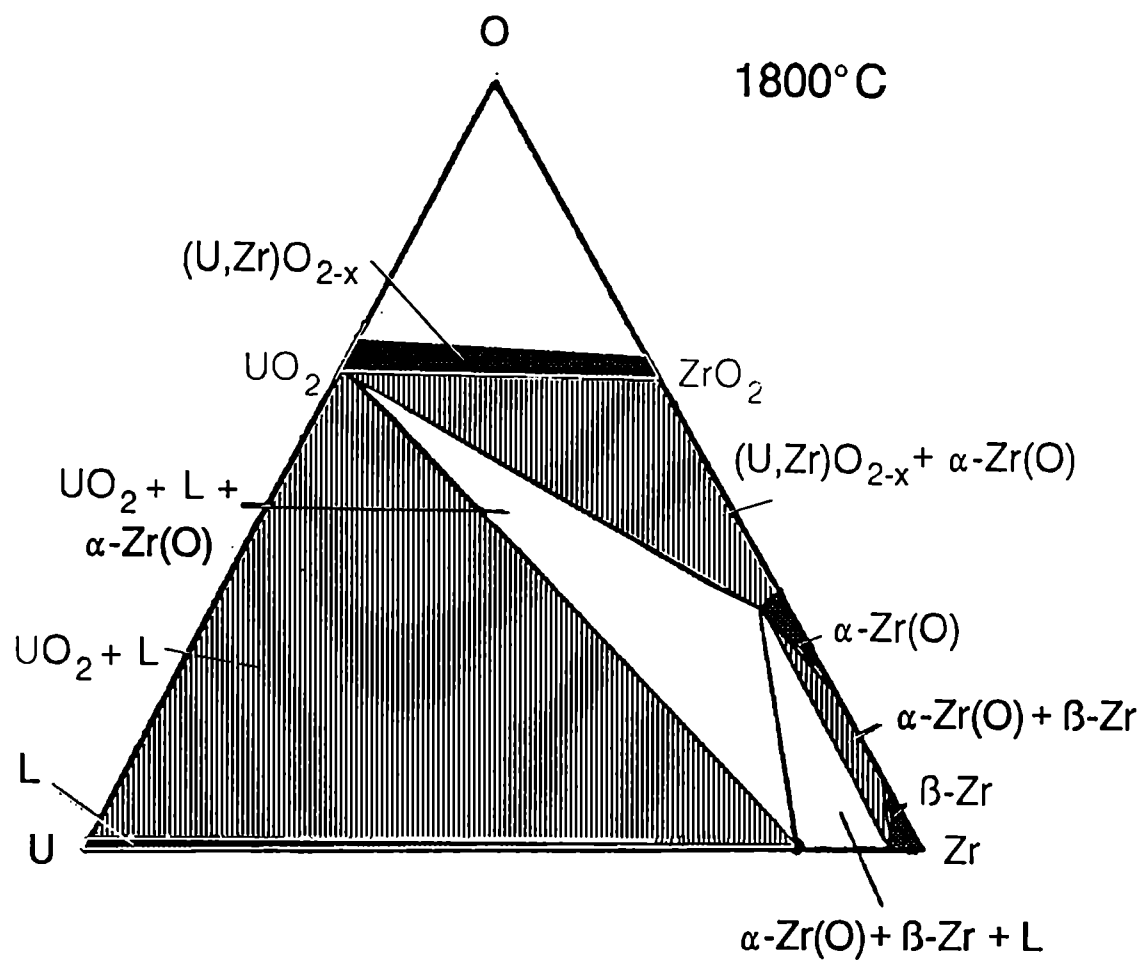


Figura (1.17) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 1800°C [Sko84].

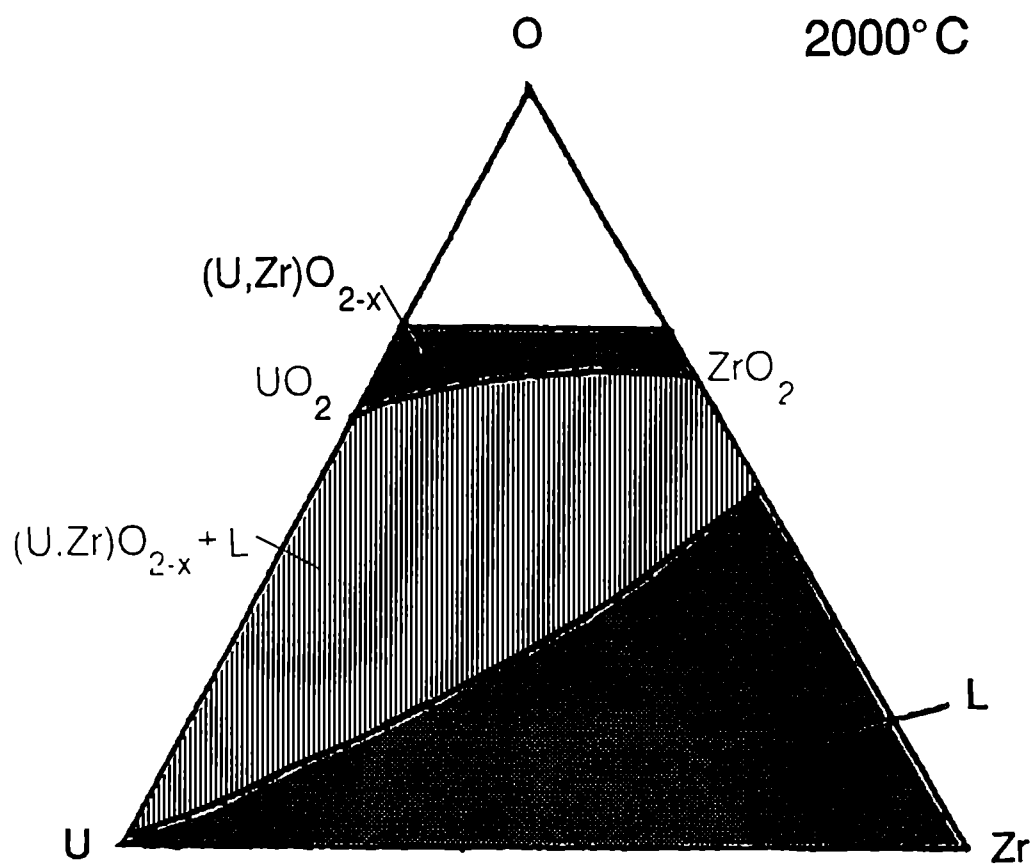


Figura (1.18) Sección isotérmica del diagrama ternario U/Zr/O a 2000°C [Sko84].

un rango completo de miscibilidad entre ZrO_{2-x} y UO_{2-x} que da por resultado un amplio campo bifásico $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x} + \alpha\text{-Zr(O)}$ en lugar del campo trifásico $\text{ZrO}_{2-x} + \text{UO}_{2-x} + \alpha\text{-Zr(O)}$ que existe por debajo de 1525°C .

1.4 Conclusiones

En un accidente severo de un reactor nuclear la temperatura del núcleo puede alcanzar valores muy elevados, y como consecuencia, diversos componentes pueden sufrir daños irreversibles. Dado que muchos de los componentes del núcleo del reactor son termodinámicamente inestables con respecto a otros con los que están en contacto, pueden producirse entre ellos reacciones químicas particularmente significativas a temperaturas superiores a los 1000°C . Es por este motivo que se hace necesario disponer de una descripción cuantitativa de las interacciones entre los materiales involucrados en función del tiempo y de la temperatura.

En líneas generales los componentes principales del núcleo de un reactor son el dióxido de uranio y el Zircaloy que constituyen aproximadamente el 92wt% de los materiales presentes. El 8wt% restante está distribuido entre otras aleaciones y compuestos que dependen del diseño particular, como acero inoxidable, Inconel, Al_2O_3 , C_4B , entre otros.

Para el análisis de los accidentes son de gran interés las interacciones de los componentes iniciales entre sí y las que pueden ocurrir entre los productos de la reacción. En particular, se pueden formar fases de bajo punto de fusión que al fluir y reubicarse son capaces de bloquear la refrigeración, lo que puede resultar en un mayor recalentamiento posterior del núcleo.

Los estudios que se realizan, ya sea para analizar algunos fenómenos por separado, como así también para determinar el comportamiento global de los diversos materiales involucrados tienen por objetivo final la elaboración de modelos y códigos que permitan explicar las complejas interacciones entre los materiales y predecir las consecuencias de una excursión descontrolada de temperatura. Se necesita para esto contar con información sobre las

reacciones entre los principales componentes (grillas espaciadoras, venenos consumibles, barras absorbentes) con respecto al Zry.

Los trabajos más recientes sobre equilibrio de fases en sistemas binarios y particularmente en los ternarios aportan información muy valiosa en estos problemas.

Capítulo 2

Problemas de difusión con solución analítica

El fenómeno de difusión está presente en todos los problemas de interacción de materiales a las muy altas temperaturas que se alcanzan al producirse un accidente en un reactor nuclear de potencia, muchas de las cuales se describieron en el Capítulo 1.

La difusión de materia es un mecanismo físico básico por medio del cual los átomos o moléculas se desplazan de una región a otra de un sistema como resultado del movimiento aleatorio de las partículas. Dado que todo sistema tiende hacia su estado de mínima energía libre, resulta natural que sea su gradiente el que regula la difusión. En un sistema que contiene n_i átomos de la especie i por unidad de volumen, el potencial químico, μ_i , se define como $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_T$ [Add66].

Un sistema está en equilibrio cuando el potencial químico es constante en todos sus puntos, es decir cuando su gradiente es nulo. Por lo tanto, la velocidad de transporte debe ser proporcional al gradiente de potencial químico, es decir $J_i \propto \partial \mu_i / \partial x$. A través de razonamientos termodinámicos se encuentra que μ_i es una función lineal del logaritmo de la composición n_i , de donde resulta que el flujo de la especie i es proporcional al gradiente de n_i , que es la forma en que habitualmente se lo expresa.

El factor de proporcionalidad, D_i , se denomina coeficiente

$$J_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}$$

de difusión de la especie i y es una función complicada donde interviene la temperatura, la composición y varios parámetros termodinámicos. Sin embargo, se encuentra en general que el logaritmo de D_i es una función lineal de la inversa de la temperatura absoluta. Este tipo de expresión suele denominarse *ley de Arrhenius*.

En un metal cristalino, debido a la energía térmica, los átomos están en continuo movimiento alrededor de sus posiciones de equilibrio y, ocasionalmente, un átomo puede saltar a un sitio vecino. A temperatura ambiente la frecuencia de esos saltos es muy baja pero, si se aumenta la temperatura, la frecuencia de saltos también aumenta. Si, además, en el material existe una región de alta concentración de difundente (o con más propiedad, de alto potencial químico), la probabilidad de saltos desde la zona de alta hacia la de baja concentración resulta mayor que en la dirección opuesta y la migración atómica da lugar a efectos observables.

En la sección 3.1 se darán las expresiones vectoriales generales de las ecuaciones que rigen la difusión de materia en presencia de un gradiente de concentración. Para el caso unidimensional con frente de difusión plano y coeficiente de difusión D constante la ecuación fundamental de difusión o segunda ley de Fick se enuncia como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

en la que C es la concentración de difundente en cada punto y en cada instante. Dependiendo de las unidades, C coincide o es proporcional a n_i .

2.1 Algunas soluciones analíticas típicas válidas para coeficiente de difusión constante

Existen diferentes formas de abordar la resolución de los

problemas de difusión, según cuáles sean las condiciones iniciales y de contorno. En ciertos casos se pueden obtener soluciones analíticas generales de la ecuación de difusión.

Una de las formas que usualmente adoptan esas soluciones es la que se expresa con la *función error* (*erf*) o bien con integrales o derivadas de esa función. En el Apéndice 2 se dan algunas de sus características generales. Un ejemplo de este tipo de soluciones es el de la difusión en un material semiinfinito de una cantidad finita de sustancia difundente (de masa M por unidad de volumen), depositada en $t=0$ sobre la superficie en $x=0$ del material. La solución es de la forma

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

Las variables espacio y tiempo aparecen ligadas en la forma $x/2\sqrt{D t}$. Esta función tiene la forma de una campana de Gauss modulada por una función proporcional a $t^{-1/2}$ y satisface las condiciones siguientes:

$$\int_{x=0}^{x=\infty} C(x, t) dx = M \quad \text{y} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4 D t^2}\right) C$$

Esto indica que en los planos que verifican $x < \sqrt{2 D t}$ (en particular el plano $x=0$), para los que $\partial C / \partial t < 0$, el material se va empobreciendo en soluto debido a la difusión, mientras en los que verifican $x > \sqrt{2 D t}$ se va enriqueciendo, lo que se traduce en un progresivo aplanamiento de la curva de $C(x, t)$.

En el caso de una fuente inagotable, por el contrario, la concentración en la superficie $x=0$ toma siempre el valor c_0 y la concentración en el metal semiinfinito depende de x y t sólo a través de la relación $x/2\sqrt{D t}$ en la forma

$$C(x, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right)$$

donde *erfc* representa la *función error complementaria* definida como $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$. De acuerdo con esta expresión, una característica típica de la difusión unidireccional es que la abscisa de un plano de concentración constante varía como $\sqrt{D t}$ o, lo que es equivalente, que el desplazamiento medio de los átomos es pro-

porcional a $\sqrt{D\tau}$ [Add66]. Durante los primeros estadios de la difusión, es decir cuando $\sqrt{\tau} \ll x/2\sqrt{D}$ o, en forma equivalente, cuando $x/\sqrt{D\tau} \gg 1$, el perfil de concentración cae a valores despreciables, $C \ll C_0$, apenas nos apartamos de la superficie $x=0$.

Un método comúnmente usado para resolver ecuaciones diferenciales consiste en suponer que las variables son separables.

$$C(x, t) = X(x) T(t)$$

La ecuación de difusión toma la forma

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 D$$

donde λ es una constante real. Al resolver las dos ecuaciones diferenciales ordinarias se obtiene la solución de la forma

$$C(x, t) = (A \operatorname{sen} \lambda x + B \cos \lambda x) e^{-\lambda^2 D t}$$

en la que A y B son constantes. La solución más general es una combinación lineal de soluciones del tipo anterior

$$C(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \operatorname{sen} \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) e^{-\lambda_m^2 D t}$$

Las constantes A_m , B_m y λ_m quedan determinadas por las condiciones iniciales y de contorno del problema particular. La serie trigonométrica tiene el significado de desarrollo en serie de Fourier de la función que da la distribución inicial de concentración. Las soluciones de este tipo convergen satisfactoriamente para grandes valores del tiempo debido al factor exponencial.

Si el problema tiene simetría cilíndrica, las funciones trigonométricas deben ser reemplazadas por funciones de Bessel.

Otro método poderoso para resolver ecuaciones diferenciales es el de la transformada de Laplace. Su aplicación a la ecuación de difusión elimina la variable temporal y la convierte en una ecuación diferencial ordinaria cuya solución es la transformada de la función concentración. Con la introducción de las transformadas de las condiciones iniciales y de contorno de cada problema particular, y con la ayuda de una tabla de antitransformadas de

Laplace de funciones [Cra75], se obtiene la solución buscada.

2.2 Problemas de frontera móvil

En un tipo general de problemas, conocidos en la literatura como *problemas de frontera móvil* o *problemas de Stefan*, se estudia un sistema formado por al menos dos fases separadas por una superficie denominada *interfase*, que puede desplazarse de acuerdo con alguna ley. El interés y la dificultad del problema reside en la existencia de esa superficie [Tar84].

Si se trata de un problema de transferencia de calor, se estudia la distribución de temperatura en el espacio que ocupan las fases, de acuerdo con la ecuación de difusión del calor. Si las dos fases son una sólida y la otra líquida en proceso de solidificación o de fusión, la interfase representa la superficie donde se produce el cambio de estado y por lo tanto se encuentra a una temperatura fija. Su posición en cada instante es una incógnita más del problema y su ley de movimiento resulta de la condición de conservación de la energía.

Si el problema es de transferencia de materia, se estudia la distribución de un soluto en la región ocupada por las fases, donde se deben cumplir las ecuaciones de difusión de materia. La interfase se mueve siguiendo una ley que es consecuencia de la condición de conservación de la materia.

Cuando las partículas difundentes alcanzan la superficie de separación entre dos fases y la atraviesan, encuentran un medio con diferente estructura microscópica en el que su movimiento se puede ver facilitado o dificultado debido a las diferentes propiedades de la red cristalina que deben atravesar. El coeficiente de difusión sufre en la interfase una variación discontinua de un valor finito a otro. También encuentran una diferente concentración de equilibrio para la saturación y, por ende, aparece un cambio abrupto en la distribución de concentración de soluto, de su gradiente o de ambos.

2.2.1 Cinética de una reacción

Las transformaciones de fase en el estado sólido son un tópico central en la metalurgia física ya que la mayoría de las aleaciones de uso industrial son sometidas a tratamientos térmicos para mejorar sus propiedades. Esos tratamientos modifican la microestructura de la aleación ya sea por procesos de recristalización o de transformación de fase. Entre éstas, las más importantes son los cambios polimórficos y las reacciones de precipitación. En ambas hay una interfase móvil que separa dos fases cristalinas. Un mecanismo posible para este movimiento es el de difusión en el que los átomos efectúan saltos aleatorios, térmicamente activados, a través de la interfase. Otro mecanismo posible consiste en que una fase crezca dentro de una matriz por el movimiento coordinado de corto alcance de todos los átomos en la interfase [Cah83].

De acuerdo con los modelos de nucleación y crecimiento [Doh83], al formarse una esfera de la nueva fase, la relación entre el coeficiente de difusión del soluto (D) y el producto del radio (r) de la esfera por la movilidad (M) de los átomos al atravesar la interfase determina la ley de movimiento de la interfase. En un extremo, si $rM/D \gg 1$, es válida la condición de equilibrio local en la interfase y el crecimiento se dice controlado por difusión ya que la reacción en la interfase es tan rápida que ningún aumento de la movilidad puede acelerar más la reacción. Los modelos predicen que el radio de la partícula en crecimiento varía como la raíz cuadrada del tiempo. En el otro extremo, si $rM/D \ll 1$, la difusión es tan rápida y el transporte de átomos a través de la interfase tan lento que el crecimiento resulta controlado por la interfase. En este caso, los modelos dan para el radio una dependencia lineal con el tiempo.

Un fenómeno frecuente en el estudio de metales es el de la interacción del metal con un gas del medio ambiente, que da lugar a la formación de un compuesto gas-metal y a una solución sólida en la que los átomos del gas están disueltos en la red del metal. Ambas fases aparecen separadas por una interfase móvil.

La fuerza impulsora de la reacción es el cambio de energía

libre asociado con la formación del compuesto a partir de los reactivos. Desde el punto de vista termodinámico, el compuesto se forma si la presión del gas en el ambiente es superior a la presión de disociación del compuesto en equilibrio con el metal. Pero la energía libre no determina la velocidad de reacción, que es un problema cinético. La velocidad depende del mecanismo de la reacción, y está limitada por la etapa más lenta del proceso. Existen ejemplos de reacciones que, aún siendo termodinámicamente favorables, no llegan a producirse en la realidad porque la velocidad de reacción es tan baja que pueden requerirse años para que se alcance el estado de equilibrio.

El diagrama de equilibrio gas-metal resulta una herramienta valiosa para pronosticar el resultado de la reacción. Por ejemplo, si un metal es capaz de formar diferentes óxidos, se puede predecir la secuencia de óxidos: el más pobre en oxígeno debe aparecer junto al metal y el más rico en oxígeno junto a la fase gaseosa. Pero las cantidades relativas de uno y otro óxido dependen de sus respectivas velocidades de formación y en ciertos casos esa cantidad puede ser tan pequeña que alguno de ellos no es detectado.

La velocidad de una reacción, y la correspondiente ecuación cinética, depende de un número de factores como la temperatura, la presión parcial del gas, la duración de la reacción, la preparación de la superficie y el tratamiento previo del metal. Si bien las ecuaciones cinéticas solas no bastan para interpretar los mecanismos de la reacción, pueden usarse para limitar la búsqueda de posibles mecanismos. Las ecuaciones cinéticas que aparecen con más frecuencia son las parabólica, lineal y logarítmica. Ellas representan casos límites ideales.

Cuando la reacción está controlada por un proceso de difusión térmica en el estado sólido, la cinética es del tipo parabólico, cuya ecuación es

$$\frac{dz}{dt} = \frac{K_p}{z} \quad \text{o bien} \quad z^2 = K_p t + A$$

donde z representa, ya sea, la cantidad de gas consumido por unidad de área, la cantidad de metal transformado en compuesto, o

el espesor de la capa de compuesto suponiendo que se trate de una capa uniforme y paralela a la superficie del metal. t denota al tiempo, K_p es la constante parabólica y A es una constante de ajuste. El proceso puede incluir la difusión uniforme de uno o más elementos a través de la capa superficial compacta en crecimiento. Este problema fue originariamente estudiado por Wagner [Wag50] en cuya teoría se supone que se establece equilibrio termodinámico en las interfases gas-compuesto y compuesto-metal.

La oxidación a altas temperaturas de muchos metales obedece a este tipo de cinética. En numerosos experimentos de oxidación a presión atmosférica de oxígeno constante se ha encontrado que la constante K_p obedece una ley de Arrhenius

$$K_p = K_{p_0} e^{-Q/RT}$$

donde Q es la energía de activación usualmente medida en cal/mol, R es la constante de los gases (1.986 cal/mol K) y T es la temperatura absoluta. El factor preexponencial, K_{p_0} , es, dentro de la precisión experimental, independiente de la temperatura.

El procedimiento habitual para determinar los parámetros K_{p_0} y Q es el que sigue. A temperatura constante se mide alguna de las magnitudes (por ejemplo, espesor de una fase) para distintos tiempos de reacción y se la representa en función de \sqrt{t} . Si se obtiene una línea recta, se concluye que la cinética es parabólica y la pendiente da el valor de $\sqrt{K_p}$ a esa temperatura. Repitiendo el mismo procedimiento a distintas temperaturas, se tiene un conjunto de valores de K_p , que representados en escala logarítmica en función de la inversa de la temperatura absoluta (gráfico de Arrhenius) dan una recta cuya pendiente es el valor de Q y su ordenada al origen es K_{p_0} .

En algunos trabajos se utiliza durante transitorios de temperatura la constante parabólica evaluada en experimentos isotérmicos. La validez de esta aproximación será discutida en el Capítulo 4.

No es sencillo dar una interpretación física de los parámetros K_{p_0} y Q . En forma cualitativa se puede decir que la ecuación de Arrhenius para K_p es una forma particular de la ecuación general de Boltzmann que relaciona la temperatura con la fracción de

moléculas que tienen energías mayores que un dado valor [Kof66]. Como regla general, la energía de activación, Q , permanece constante en tanto no varíe el mecanismo limitante de la velocidad.

La oxidación parabólica de metales a altas temperaturas es el mecanismo de reacción mejor comprendido gracias a la contribución de Wagner. Su teoría se aplica a capas gruesas de compuesto y supone que i) la velocidad de reacción está determinada por la difusión en volumen de los iones reaccionantes o por el transporte de electrones a través de la capa en crecimiento; ii) los electrones e iones difunden en forma independiente; iii) las reacciones en las interfases son rápidas y no limitan la velocidad total de la reacción; iv) hay equilibrio termodinámico entre el óxido y el oxígeno gaseoso y entre el óxido y la fase metálica en las interfases óxido/gas y óxido/metal; v) la fuerza impulsora de la reacción es la variación de energía libre asociada a la formación del óxido a partir del oxígeno y el metal. En la teoría de Wagner la constante parabólica se expresa en términos de la conductividad eléctrica y de los números de transporte de iones y electrones o en términos de los coeficientes de difusión de los iones [Kof66].

Cuando la etapa limitante es alguna reacción o proceso en la superficie o en una interfase, la cinética es lineal y está caracterizada por una ley del tipo

$$z = K_L t + A$$

en la que K_L es la *constante lineal*. Una reacción estacionaria limitada por la adsorción de un gas en la superficie es un ejemplo de este tipo de cinética.

En reacciones en las que el factor limitante es el transporte de electrones o iones debido a un campo eléctrico a través de una capa de compuesto, se ha encontrado empíricamente que la ecuación cinética tiene forma logarítmica. Esto es,

$$z = K_l \ln t + A$$

K_l es la *constante logarítmica*. Este mismo tipo de ecuación cinética representa a procesos cuyo factor limitante es la quimisorción o la formación de cavidades en la capa superficial [Kof66].

En las cinéticas, de este tipo, al igual que en las parabólicas, la velocidad de la reacción disminuye con el tiempo. Se dice que la capa superficial es protectora ya que su presencia retarda el crecimiento subsiguiente de la misma capa.

2.2.2 Sistema de dos fases con la misma densidad de átomos de la matriz

Analicemos el caso de la interacción de un gas con un metal que involucra simultáneamente la formación de una capa superficial de compuesto y la disolución del gas en el metal, dentro del marco de la teoría de Wagner. Supongamos que el gas difunde a través de la capa superficial y se consume en la interfase compuesto-metal en parte por la formación de más compuesto y en parte por la disolución en el metal. Supongamos, además, que la evolución de este proceso está controlada por la difusión del elemento gaseoso en ambas fases.

Consideremos, en este ejemplo, que la difusión ocurre en un medio semiinfinito y que la superficie en $x=0$ se mantiene a una concentración constante c_1 . En un dado instante t , la superficie donde se producen las discontinuidades se encuentra en $x=\xi(t)$, una función a determinar. Como primera aproximación supondremos que la densidad de átomos de metal no varía al formarse el compuesto. Esto implica que la superficie externa (gas-sólido) se mantiene inmóvil con respecto a un sistema de coordenadas fijo al metal. En la región $0 < x < \xi$ se debe cumplir

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} - D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

donde $C_I(x, t)$ y D_I son la concentración y coeficiente de difusión en esta zona. En la región $x > \xi$ se debe satisfacer

$$\frac{\partial C_{II}}{\partial t} - D_{II} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

donde $C_{II}(x, t)$ y D_{II} son la concentración y coeficiente de difusión correspondientes. Las condiciones de contorno de este pro-

blema son

$$\begin{array}{llll} C_I = c_1 & \text{en } x=0 & ; & C_I = c_2 \text{ en } x=\xi \\ C_{II} = c_3 & \text{en } x=\xi & ; & C_{II} = 0 \text{ en } x=\infty \end{array}$$

El perfil de concentración de difundente en las dos fases del sistema tiene la forma que se muestra en la Figura (2.1).

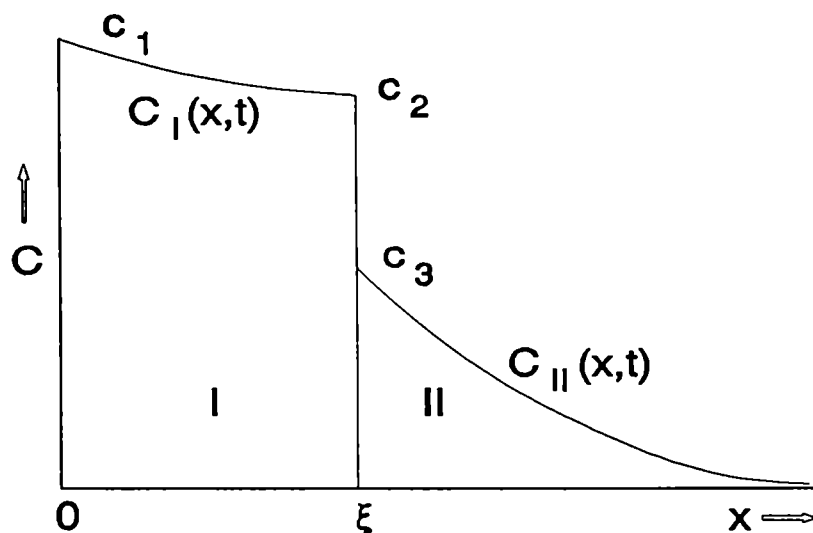


Figura (2.1) Esquema de la concentración de difundente, en unidades arbitrarias, en un sistema de dos fases con la misma densidad de átomos de metal.

Las soluciones de las ecuaciones (2.1) y (2.2) que verifican las condiciones de contorno en $x=0$ y en $x=\infty$ son de la forma

$$C_I = c_1 + A \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_I t}} \quad ; \quad C_{II} = B \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}$$

donde A y B son constantes que quedan determinadas por las condiciones de contorno en $x=\xi$. Para que éstas se cumplan con c_2 y c_3 constantes, es necesario que $\xi/2\sqrt{D_I t}$ y $\xi/2\sqrt{D_{II} t}$ también lo sean. Para ello se define la constante

$$\gamma = \frac{\xi}{2\sqrt{D_I t}} \quad (2.3)$$

Esto indica que a una dada temperatura, ξ es proporcional a $t^{1/2}$, característica típica de las *cinéticas parabólicas*.

La solución tiene finalmente la forma

$$C_I(x, t) = c_1 - \frac{c_1 - c_2}{\operatorname{erf}(\gamma)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}\right)$$

$$C_{II}(x, t) = \frac{c_3}{\operatorname{erfc}(\gamma\varphi)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}\right) \quad (2.4)$$

donde

$$\varphi = \sqrt{\frac{D_I}{D_{II}}}$$

2.2.3 Sistema de dos fases con cambio de densidad de los átomos de la matriz

En muchos problemas de interés práctico sucede que al formarse el compuesto gas-metal (fase I), la distancia interatómica de la matriz metálica se modifica para alojar a la nueva especie. Este cambio de densidad de los átomos de la matriz ocurre en la interfase, donde se produce la reacción, y da lugar a un desplazamiento rígido de una de las fases.

Si se tiene una probeta suspendida en un medio con el que reacciona químicamente, se formará una capa de compuesto en cada una de sus caras externas, de manera que basta con analizar lo que sucede en una sola de ellas a lo largo de un eje x que recorra la muestra en profundidad. Si, además, el espesor de la probeta es suficientemente grande comparado con el del compuesto superficial, se puede suponer que el centro de la probeta corresponde a $x=\infty$. Al estar la probeta suspendida, el plano en $x=\infty$ permanece inmóvil y es la fase I la que se desplaza rígidamente.

Debido a la expansión, un desplazamiento $d\xi$ de la interfase

Debido a la expansión, un desplazamiento $d\xi$ de la interfase compuesto-metal respecto del sistema de laboratorio da lugar a la formación de un espesor $f d\xi$ de compuesto, donde f es una constante propia de esa reacción particular. Si en un dado instante t la interfase se encuentra en ξ , un dt más tarde se habrá desplazado hasta $\xi+d\xi$ en tanto que los planos cristalinos que en t se encontraban a la izquierda de la interfase, se habrán desplazado en el mismo tiempo una distancia $-(f-1)d\xi$, como se ve en la Figura (2.2).

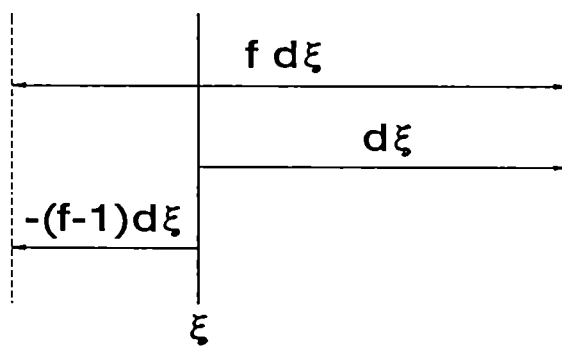


Figura (2.2) Esquema del desplazamiento rígido de la fase I debido a la expansión al generarse esa fase.

Como el desplazamiento es rígido, el compuesto tiene al cabo de un tiempo t un espesor $f\xi$ y, si $f>1$, la superficie gas-sólido se habrá desplazado hacia la izquierda hasta la posición $\xi_0 = -(f-1)\xi$, como se muestra en la Figura (2.3). La velocidad de retroceso de la fase I es

$$v = \frac{d\xi_0}{dt} = -(f-1) \frac{d\xi}{dt} = -(f-1) \gamma \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

donde se ha usado la definición de γ dada en la ecuación (2.3).

En este caso el flujo ha de contener un término que dé cuenta de ese movimiento y se expresa como

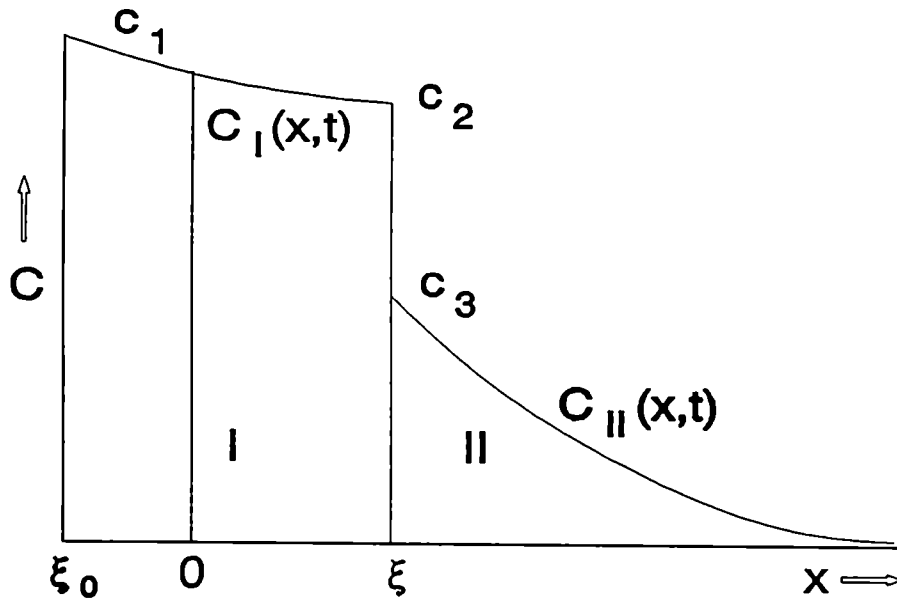


Figura (2.3) Esquema de la concentración de difundente en unidades arbitrarias, en un sistema de dos fases en el que la densidad de átomos de metal cambia al formarse el compuesto.

$$J_I = -D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} + v C_I \quad (2.5)$$

La ecuación de difusión toma la forma

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\frac{\partial J_I}{\partial x} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_I}{\partial x} \quad (2.6)$$

Se ha supuesto aquí que tanto D_I como v no dependen de x . El término que contiene la derivada de primer orden se denomina *convectivo*.

La solución para la fase II coincide con la expresión para C_{II} dada en (2.4). En cambio, para la fase I se tiene

$$C_I = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} - v \sqrt{\frac{t}{D_I}} \right)$$

que satisface la ecuación diferencial (2.6) y en la que se ha supuesto que $v\sqrt{t/D_I} = -(f-1)\gamma$ es constante. Las constantes A y B deben calcularse para que se cumplan las condiciones de contorno en la fase I

$$C_I = c_1 \quad \text{en} \quad x = \xi_0 \quad ; \quad C_I = c_2 \quad \text{en} \quad x = \xi$$

de donde resulta

$$C_I = c_1 - \frac{(c_1 - c_2)}{\text{erf}(\gamma f)} \text{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} + (f-1)\gamma\right] \quad (2.7)$$

El argumento de la función error también puede expresarse como $(x - \xi_0)/2\sqrt{D_I t}$ lo que indica que el valor de la concentración en un plano x dado dentro de la fase I depende sólo de la posición del plano respecto de las fronteras de la fase.

2.2.4 Problema de Stefan

Vamos a considerar en primer lugar un sistema de dos fases como el de la sección 2.2.2. Dado que se supuso que la formación de una nueva fase no produce cambio de volumen, el único movimiento de las partículas respecto de un sistema de coordenadas fijo en el espacio es debido a difusión. Su flujo a través de una superficie cualquiera se expresa como $J = -D\partial C/\partial x$. Si esa superficie se elige en un plano cualquiera dentro de una fase, dado que la concentración es una función continua con derivada continua, es igual el flujo a ambos lados de la superficie. Pero si se la elige coincidiendo con el plano de la interfase, debido al cambio abrupto del coeficiente de difusión, de la concentración y de su derivada, el flujo también sufre un salto en ese plano. La diferencia entre los valores de J a ambos lados de la interfase es la responsable de su desplazamiento. Esto se expresa, como surge de la Figura (2.4), en la forma

$$J_e - J_s = \Delta c \frac{d\xi}{dt} \quad (2.8)$$

que se designa habitualmente como *condición de Stefan*, donde J_e

es el flujo de difundente que llega y J_s el que se aleja de la interfase, calculados como

$$J_e = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial X} \right]_{x=\xi} \quad \text{y} \quad J_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial X} \right]_{x=\xi} \quad (2.9)$$

de la que resulta

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial X} \right]_{x=\xi} + D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial X} \right]_{x=\xi} = \Delta C \frac{d\xi}{dt} \quad (2.10)$$

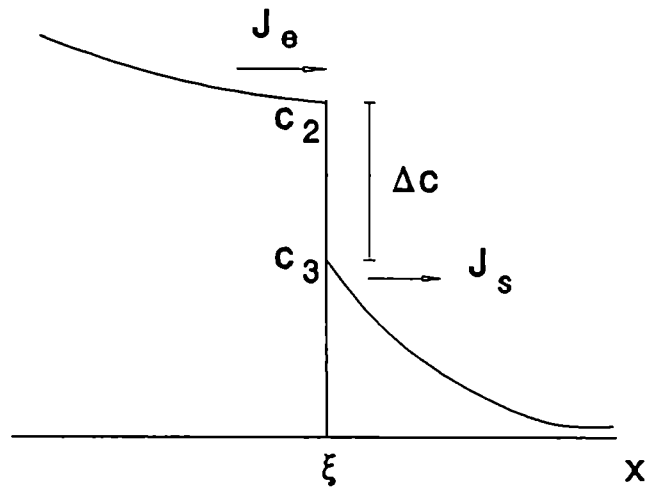


Figura (2.4) Esquema del perfil de concentración en un entorno de la interfase.

En cambio, si el sistema de coordenadas está fijo a la interfase, ambas fases se ven en movimiento con velocidad $-d\xi/dt$. El flujo debe contener, además del término que da cuenta del aporte de materia por difusión, otro que represente ese movimiento. Si $d\xi/dt > 0$, desde la interfase se ve a la fase I desplazándose hacia atrás. Los átomos de difundente efectúan sus saltos en la red de la fase I en la proporción dada por $-D_I(\partial C_I/\partial t)_\xi$, como en (2.9), pero ven dificultada su llegada a la interfase porque toda la red se corre hacia atrás. Por lo tanto, el flujo que lle-

ga a la interfase se expresa como

$$J'_e = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_2 \frac{d\xi}{dt}$$

Algo similar ocurre con la fase II. El flujo que se aleja de la interfase es también menor que el dado sólo por el término difusivo, pero aquí se debe a que, como la interfase va "comiendo" planos de esta fase, el flujo se ve más lento. El flujo saliente está dado por

$$J'_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_3 \frac{d\xi}{dt}$$

Ya que en el plano de la interfase no hay fuentes ni sumideros, ambos flujos, J'_e y J'_s , deben ser iguales y, por lo tanto,

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_2 \frac{d\xi}{dt} = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_3 \frac{d\xi}{dt}$$

que coincide con (2.10), en la que $\Delta c = c_2 - c_3$. Esto era de esperar, ya que esta expresión debe ser independiente del sistema de coordenadas.

En el problema parabólico al que venimos haciendo referencia, el conocimiento de la constante γ nos conduce a la ley de movimiento de la interfase. Si en la ecuación (2.10) se calculan los gradientes a partir de las soluciones dadas en (2.4),

$$\left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} = -\frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi D_I t}} \frac{e^{-\gamma^2}}{\operatorname{erf}(\gamma)}$$

$$\left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} = -\frac{c_3}{\sqrt{\pi D_{II} t}} \frac{e^{-(\gamma\varphi)^2}}{\operatorname{erfc}(\gamma\varphi)}$$

y de (2.3) se calcula la velocidad de la interfase en la forma

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

resulta

$$(c_1 - c_2) \frac{e^{-\gamma^2}}{\gamma \operatorname{erf}(\gamma)} - c_3 \frac{e^{-(\gamma\phi)^2}}{\gamma\phi \operatorname{erfc}(\gamma\phi)} = (c_2 - c_3) \sqrt{\pi} \quad (2.11)$$

de la que se obtiene el valor de γ usando métodos numéricos para resolver ecuaciones no algebraicas.

Los parámetros que intervienen en la determinación de γ son los coeficientes de difusión en cada fase y las concentraciones en los contornos de las mismas. Tanto unos como otras se supone que dependen exclusivamente de la temperatura. Por lo tanto, en procesos isotérmicos γ es constante. A modo de ejemplo se resolvió la ecuación (2.11) a distintas temperaturas para el caso de la interacción entre oxígeno y circonio y se obtuvieron valores de γ que varían monótonamente desde 0.097 a 300°C hasta 0.091 a 800°C, lo que representa una variación del 6% en un rango de temperatura de 500°C. Variaciones de este orden resultan pequeñas y en ciertas aplicaciones se suele considerar a γ como constante aún en procesos de temperatura variable, como se verá más adelante.

En segundo lugar vamos a considerar el problema de frontera móvil que se plantea en el caso descrito en la sección 2.2.3. La condición de conservación de la masa formulada en el plano de la interfase nos conduce también en este caso a la condición de Stefan, tanto si la planteamos en un sistema de coordenadas fijo en el espacio o fijo al plano de la interfase. En el primer caso el balance de los flujos

$$J_\theta = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_\xi + v c_2 \quad \text{y} \quad J_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_\xi$$

conduce a

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_\xi + D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_\xi + v c_2 = \Delta c \frac{d\xi}{dt}$$

que se transforma en

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_\xi + D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_\xi = (f c_2 - c_3) \frac{d\xi}{dt} \quad (2.12)$$

Si el mismo análisis se realiza desde un sistema de coordenadas fijo a la interfase, en J_e debe aparecer un término que represente a la expansión y otro que contenga a la velocidad $-d\xi/dt$ de todos los planos de la red. Así

$$J_e = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{\xi} + v c_2 - \frac{d\xi}{dt} c_2$$

en tanto J_s se expresa como

$$J_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{\xi} - \frac{d\xi}{dt} c_3$$

Del balance $J_e = J_s$ resulta nuevamente la ecuación (2.12).

La constante γ , definida como antes según (2.3), se obtiene resolviendo (2.12) de donde resulta γ como solución de la ecuación trascendente

$$(c_1 - c_2) \frac{e^{-(\gamma f)^2}}{\gamma \operatorname{erf}(\gamma f)} - c_3 \frac{e^{-(\gamma \varphi)^2}}{\gamma \varphi \operatorname{erfc}(\gamma \varphi)} = (f c_2 - c_3) \sqrt{\pi} \quad (2.13)$$

A modo de síntesis de lo anterior podemos decir en general que en un problema unidimensional el flujo a través de un plano de abscisa x se expresa como

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + v(x, t) C(x, t)$$

$v(x, t)$ indica la velocidad del medio. Si el sistema de coordenadas está fijo al espacio, v coincide con la velocidad de arrastre, v . Si, en cambio, el sistema de referencia es solidario a la interfase, $v = v - d\xi/dt$, donde $d\xi/dt$ es la velocidad de la interfase respecto del sistema del laboratorio.

2.2.5 Significado del coeficiente de expansión

Al formular el balance de los flujos a uno y otro lado de la interfase hemos introducido en forma no explícita una hipótesis adicional que consiste en suponer que el área en la superficie de contacto entre el compuesto y el metal no se modifica al

producirse la reacción. Para comprender mejor su significado recurrimos al *factor de Pilling-Bedworth*, P , que representa la relación entre el volumen por átomo de metal en el compuesto (MeZ_z) respecto del mismo en el metal puro (Me).

$$P = \frac{V_{MeZ_z}}{V_{Me}}$$

P puede ser menor, igual o mayor que 1. Si $P \leq 1$, la densidad del compuesto es mayor que la del metal puro. En cambio, si $P > 1$ no podemos inferir a partir de la definición de P cómo es la relación entre las densidades.

Sean L_1 , L_2 y L_3 los lados de un paralelepípedo en el metal. Al producirse la reacción, el volumen que contiene el mismo número de átomos de metal pasa de $V = L_1 L_2 L_3$ a $V' = PV$. En general, las dimensiones finales están relacionadas con las iniciales por medio de una matriz. Supongamos, por simplicidad, que esa matriz es diagonal. En ese caso

$$L'_i = \alpha_{ii} L_i \quad y \quad V' = V \prod_{i=1}^3 \alpha_{ii}$$

de donde

$$P = \prod_{i=1}^3 \alpha_{ii}$$

Sea $S' = L'_1 L'_2$ el área del compuesto en contacto con un área de metal $S = L_1 L_2$ y L'_3 el espesor de la capa de compuesto generado a partir de un espesor L_3 del metal. Se define el coeficiente de expansión como

$$f = L'_3 / L_3$$

La relación de áreas se expresa como

$$\frac{S'}{S} = \frac{L'_1 L'_2}{L_1 L_2} = \alpha_{11} \alpha_{22} = \frac{P}{\alpha_{33}} = \frac{P}{f}$$

Dado que el compuesto se mantiene adherido al metal, ambas áreas deben coincidir en la interfase. Si $S'/S \neq 1$, en cada fase se generan tensiones, de compresión en una y de dilatación en la otra. A fin de analizar las diferentes posibilidades representa-

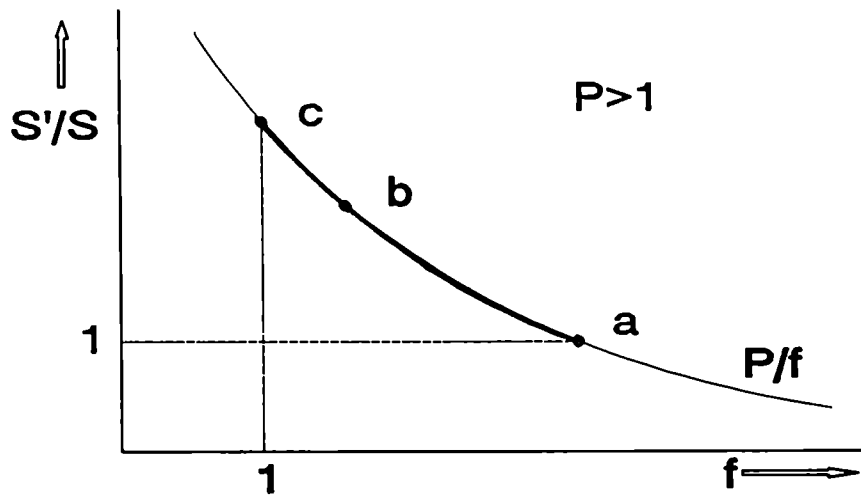


Figura (2.5) Relación entre el estado de tensiones en la interfase y el coeficiente de expansión f en el caso $P > 1$.

mos S'/S en función de f ; los valores permitidos caen sobre la hipérbola P/f , como se muestra en la Figura (2.5). Supongamos que $P > 1$ y consideremos algunos casos límites. a) Si la expansión es completamente anisotrópica de modo que el aumento de volumen se refleja únicamente en el aumento del espesor del compuesto, es decir si $f = P$, resulta $S'/S = 1$ (punto a de la Figura (2.5)). En este caso no aparecen tensiones en la interfase. Si fuera $f > P$, resultaría $S'/S < 1$, es decir que el compuesto tendría un área menor que el metal. En la interfase aparecerían tensiones de compresión en el metal y de dilatación en el compuesto. Pero esta situación no es posible a menos que se apliquen fuerzas exteriores para mantener la contracción de área del compuesto. Se debe suponer, entonces, que $f \leq P$. b) Si, en cambio, la expansión es isotrópica, se tiene $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = f = P^{1/3}$ y por lo tanto $S'/S = P^{2/3}$ (punto b de la Figura (2.5)). Esto produce tensiones en la interfase, de compresión en el compuesto y de dilatación en el metal. c) Se puede pensar también en una expansión anisotrópica tal que $f = 1$, es decir que no hay cambio de espesor al formarse el compuesto, de ma-

nera que el aumento de volumen se debe únicamente al aumento de área, o sea $S'/S=P$ (punto c de la Figura (2.5)). Las tensiones son del mismo tipo pero mayores que en el caso isotrópico. Los puntos de la hipérbola correspondientes a $f<1$ no son accesibles ya que representarían una reacción en la que el compuesto sufre una expansión en área y una contracción en espesor. Finalmente concluimos que si $P>1$, los valores permitidos de f pertenecen al rango $1\leq f\leq P$, indicado por el tramo grueso en la Figura (2.5). En [Den81] puede encontrarse un estudio más detallado de este problema.

Cabe hacer un análisis similar en el caso en que $P<1$ del que se concluye que el rango de valores permitidos para f es $P\leq f\leq 1$.

En la deducción de (2.13) está implícita la hipótesis del caso a). Si la comparamos con (2.11) vemos que la aparición del término fc_2 proviene de haber considerado un volumen f veces mayor que el del caso sin expansión. En efecto, la concentración en la interfase compuesto-metal cuando se considera la expansión representa el cociente entre la masa de difundente y el volumen de compuesto ya expandido. Si a este volumen se lo divide por f , se obtiene el volumen sin expansión. Por lo tanto, fc_2 representa la concentración que se obtendría si no hubiera cambio de volumen, que es la que aparece en (2.11).

2.2.6 Sistema de tres fases con cambio de densidad de los átomos de la matriz

En algunos sistemas gas-metal, el diagrama de equilibrio es tal que permite la existencia de dos fases metálicas distintas, dependientes de la concentración de soluto en la red metálica, que llamaremos α y β , además del compuesto que se forma en la superficie. Tal es el caso de los sistemas formados por el oxígeno y los metales llamados exóticos, que pertenecen a los grupos IVA y VA de la tabla periódica [Kof66]. En estos casos se forma un sistema de tres fases separadas por interfases móviles. La relación entre la distribución de las fases y su contenido de soluto con el diagrama de equilibrio se analiza en detalle más adelante

en la sección 2.3 para el caso particular del sistema formado por Zr y O.

Supongamos, un problema unidimensional en que la formación del compuesto superficial da lugar a un cambio de densidad de los átomos del metal que satisface la mismas hipótesis que en la sección 2.2.3, con un factor de expansión f lo que da lugar a un desplazamiento rígido de esta fase con velocidad v , y que el cambio correspondiente en la fase α es suficientemente pequeño como para poder despreciarlo.

El flujo de oxígeno en cada una de las fases respecto de un sistema de coordenadas fijo en el espacio está dado por

$$J_I = -D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} + v C_I \quad ; \quad J_{II} = -D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial x} \quad ; \quad J_{III} = -D_{III} \frac{\partial C_{III}}{\partial x} \quad (2.14)$$

y las ecuaciones de difusión en cada fase son

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} - D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_I}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial C_{II}}{\partial t} - D_{II} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x^2} \quad ; \quad \frac{\partial C_{III}}{\partial t} - D_{III} \frac{\partial^2 C_{III}}{\partial x^2}$$

Las soluciones deben satisfacer las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} C_I = c_1 \text{ en } x = \xi_0 \quad ; \quad C_{II} = c_3 \text{ en } x = \xi_1 \quad ; \quad C_{III} = c_5 \text{ en } x = \xi_2 \\ C_I = c_2 \text{ en } x = \xi_1 \quad ; \quad C_{II} = c_4 \text{ en } x = \xi_2 \quad ; \quad C_{III} = 0 \text{ en } x = \infty \end{aligned}$$

como se muestra en la Figura (2.6).

La suposición de que el proceso está controlado por difusión implica que el movimiento de las interfases verifica leyes parabólicas, que se enuncian como

$$\xi_0 = -(f-1)\xi_1 \quad ; \quad \xi_1 = 2\gamma_1\sqrt{D_I t} \quad ; \quad \xi_2 = 2\gamma_2\sqrt{D_I t} \quad (2.15)$$

de manera similar a lo formulado en la sección 2.2.3. La velocidad de traslación de la fase I es, como antes, $v = -(f-1)d\xi/dt$. Si se definen las relaciones

$$\varphi_I = \sqrt{\frac{D_I}{D_{II}}} \quad ; \quad \varphi_{II} = \sqrt{\frac{D_I}{D_{III}}}$$

las concentraciones se expresan como

$$C_I(x, t) = c_1 - (c_1 - c_2) \frac{\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} + (f-1)\gamma_1\right]}{\operatorname{erf}(\gamma_1 f)} \quad (2.16)$$

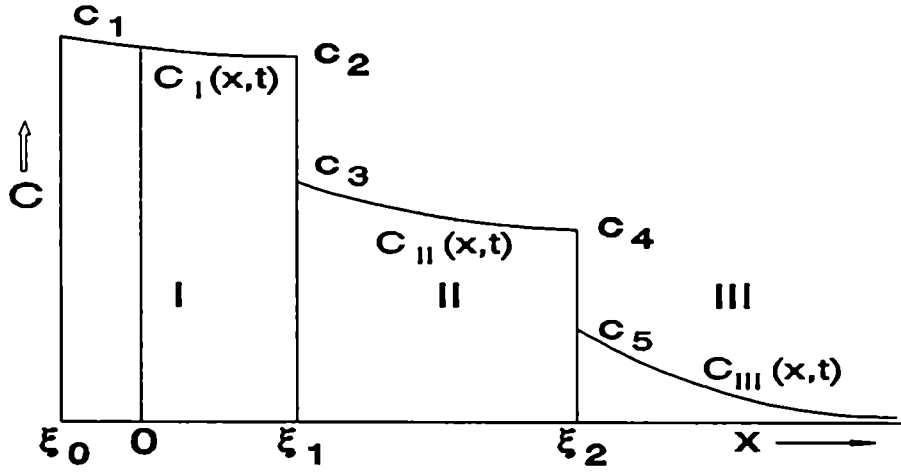


Figura (2.6) Esquema de la concentración de difundente en unidades arbitrarias, en un sistema de tres fases con cambio de densidad de los átomos de metal en la fase superficial.

$$C_{II}(x, t) = c_3 - (c_3 - c_4) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x\varphi_I}{2\sqrt{D_I t}}\right) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)} \quad (2.17)$$

$$C_{III}(x, t) = c_5 \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x\varphi_{II}}{2\sqrt{D_{II} t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\gamma_2 \varphi_{II})} \quad (2.18)$$

El balance de flujos en las interfases, que se enuncia como

$$J_I(x=\xi_1) - J_{II}(x=\xi_1) = (c_2 - c_3) \frac{d\xi_1}{dt} \quad ; \quad J_{II}(x=\xi_2) - J_{III}(x=\xi_2) = (c_4 - c_5) \frac{d\xi_2}{dt}$$

conduce a la determinación de las constantes γ_1 y γ_2

$$(c_1 - c_2) \frac{e^{-(\gamma_1 f)^2}}{\gamma_1 \operatorname{erf}(\gamma_1 f)} - (c_3 - c_4) \frac{e^{-(\gamma_1 \varphi_I)^2}}{\gamma_1 \varphi_I [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} = (f c_2 - c_3) \sqrt{\pi} \quad (2.19)$$

$$(C_3 - C_4) \frac{e^{-(\gamma_2 \varphi_I)^2}}{\gamma_2 \varphi_I [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} - C_5 \frac{e^{-(\gamma_2 \varphi_{II})^2}}{\gamma_2 \varphi_{II} \operatorname{erfc}(\gamma_2 \varphi_{II})} = (C_4 - C_5) \sqrt{\pi} \quad (2.20)$$

Una vez conocida la concentración de difundente en cada fase se puede calcular la masa de ese elemento por unidad de área acumulada en cada fase desde el inicio de la reacción hasta un dado instante t mediante

$$W_j = \int_{\xi_0}^{\xi_1} C_j(x, t) dx \quad \text{con } j = I, II, III$$

$$W_I = \left[C_2 \gamma_1 f - \frac{(C_1 - C_2) (e^{-(\gamma_1 f)^2} - 1)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma_1 f)} \right] 2\sqrt{D_I t} \quad (2.21)$$

$$W_{II} = \left[C_4 \gamma_2 - C_3 \gamma_1 - \frac{(C_3 - C_4) [e^{-(\gamma_2 \varphi_I)^2} - e^{-(\gamma_1 \varphi_I)^2}]}{\sqrt{\pi} \varphi_I [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} \right] 2\sqrt{D_I t} \quad (2.22)$$

$$W_{III} = \left[-C_5 \gamma_2 + \frac{C_5 e^{-(\gamma_2 \varphi_{II})^2}}{\sqrt{\pi} \varphi_{II} \operatorname{erfc}(\gamma_2 \varphi_{II})} \right] 2\sqrt{D_I t} \quad (2.23)$$

La masa total de difundente acumulada en el material resulta

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} = \frac{C_1 - C_2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma_1 f)} 2\sqrt{D_I t} \quad (2.24)$$

donde se usaron las expresiones (2.19) y (2.20).

Se hace evidente que tanto W como W_I , W_{II} y W_{III} son proporcionales a \sqrt{t} . Este es el mismo tipo de dependencia que encontramos para la posición de la interfase y es la que caracteriza a la cinética parabólica.

Los coeficientes de \sqrt{t} en (2.15), (2.21)-(2.24) representan dentro de este modelo a las constantes parabólicas (definidas en la sección 2.2.1) para la posición de las interfases, para la masa de difundente contenida en cada fase y para la masa total, respectivamente. Cada una de esas constantes parabólicas es proporcional a $\sqrt{D_I}$. El coeficiente de difusión se expresa en función de la temperatura a través de una ley de Arrhenius en tanto que

el factor que lo acompaña depende de la temperatura de una manera complicada. Sin embargo, ya que la constante parabólica verifica también, dentro del error experimental, una ley de Arrhenius, se infiere que esos coeficientes varían poco con la temperatura o bien lo hacen siguiendo también una ley del mismo tipo. Pero, si valiera la primera de las dos hipótesis, las representaciones de Arrhenius de las constantes parabólicas para las posiciones de las interfases y para las masas parciales y total deberían ser todas paralelas entre sí y paralelas a la del coeficiente de difusión. Dado que esto no sucede, inferimos que es válida la segunda de las hipótesis.

2.2.7 Relaciones integrales entre el flujo y la concentración

Las mismas expresiones para la masa por unidad de área, total y en cada fase, se podrían haber obtenido integrando en el tiempo el flujo de difundente. La primera ley de Fick nos da una fundamentación más rigurosa de esta relación

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$-\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial J}{\partial x} dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial C}{\partial t} dx$$

$$J(x_1, t) - J(x_2, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} C(x, t) dx$$

$$\int_{t_1}^{t_2} [J(x_1, t) - J(x_2, t)] dt = \int_{x_1}^{x_2} [C(x, t_2) - C(x, t_1)] dx \quad (2.25)$$

donde x_1 , x_2 y t_1 , t_2 son posiciones y tiempos arbitrarios.

La masa total por unidad de área se obtiene a partir del flujo de difundente que atraviesa la superficie de contacto entre el compuesto y el gas, ya que toda la masa de difundente contenida en el material debió haber ingresado a través de esa superfi-

cie. El cálculo se hace con (2.25) para $x_1=\xi_0$, $x_2=\infty$, $t_1=0$ y $t_2=t$. La expresión para el flujo en la fase I que anotamos en (2.14) contiene a la velocidad de arrastre v . Esta representa la velocidad con que la red se mueve respecto de la superficie a través de la cual se calcula el flujo. Si bien toda la red de la fase I se mueve hacia la izquierda respecto de un sistema de coordenadas fijo en el espacio, ésta permanece inmóvil respecto de la superficie gas-compuesto. Para efectuar esta integración tomamos el origen de coordenadas coincidiendo con esta superficie y por lo tanto, la velocidad de arrastre es nula en este sistema.

$$W = \int_0^t J_I(\xi_0, t) dt$$

con

$$J_I(\xi_0, t) = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{\xi_0} - \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma_1 f)} \sqrt{\frac{D_I}{t}} \quad (2.26)$$

con las que obtenemos nuevamente (2.24).

El mismo análisis puede aplicarse en cada una de las fases, para lo cual se deben hacer consideraciones similares sobre la velocidad de arrastre. La red de la fase I, que se mueve con velocidad $-(f-1)\gamma_1\sqrt{D_I/t}$ respecto de las coordenadas fijas en el espacio, lo hace con velocidad $-f\gamma_1\sqrt{D_I/t}$ respecto a la interfase en $x=\xi_1$. En cambio, la red de la fase II, que está en reposo respecto de la coordenadas fijas al metal, se mueve respecto de ξ_1 con velocidad $-\gamma_1\sqrt{D_I/t}$ y respecto de ξ_2 con velocidad $-\gamma_2\sqrt{D_I/t}$. Así,

$$W_I = \int_0^t [J_I(\xi_0, t) - J_I(\xi_1, t)] dt$$

con $J_I(\xi_0, t)$ dado por (2.26) y

$$J_I(\xi_1, t) = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{\xi_1} - c_2 f \gamma_1 \sqrt{\frac{D_I}{t}} - \left[\frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma_1 f)} e^{-(\gamma_1 f)^2} - c_2 f \gamma_1 \right] \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

La analogía con (2.21) resulta inmediata. Del mismo modo, para

la fase II

$$W_{II} = \int_0^t [J_{II}(\xi_1, t) - J_{II}(\xi_2, t)] dt$$

con

$$J_{II}(\xi_1, t) = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial X} \right]_{\xi_1} - c_3 \gamma_1 \sqrt{\frac{D_I}{t}} - \left[\frac{c_3 - c_4}{\sqrt{\pi} \varphi_I [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} e^{-(\gamma_1 \varphi_I)^2} - c_3 \gamma_1 \right] \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

y

$$J_{II}(\xi_2, t) = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial X} \right]_{\xi_2} - c_4 \gamma_2 \sqrt{\frac{D_I}{t}} - \left[\frac{c_3 - c_4}{\sqrt{\pi} \varphi_I [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} e^{-(\gamma_2 \varphi_I)^2} - c_4 \gamma_2 \right] \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

de donde se obtiene nuevamente (2.22). Finalmente, y en forma análoga para la fase III

$$W_{III} = \int_0^t [J_{III}(\xi_2, t) - J_{III}(\infty, t)] dt$$

con

$$J_{III}(\xi_2, t) = -D_{III} \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial X} \right]_{\xi_2} - c_5 \gamma_2 \sqrt{\frac{D_I}{t}} - \left[\frac{c_5}{\sqrt{\pi} \varphi_{II} \operatorname{erfc}(\gamma_2 \varphi_{II})} e^{-(\gamma_2 \varphi_{II})^2} - c_5 \gamma_2 \right] \sqrt{\frac{D_I}{t}}$$

y

$$J_{III}(\infty, t) = 0$$

con las que obtenemos nuevamente (2.23).

2.3 Aplicación a la oxidación de Zr

Todos los metales pueden ocluir gases ya sea en forma de á-

tomos intersticiales disueltos, como un gas molecular en microfisuras o huecos, o constituyendo otra fase separada como un óxido, nitruro o hidruro.

Los metales de los grupos IVA (Ti, Zr y Hf) y VA (V, Nb y Ta) de la clasificación periódica son denominados exóticos por sus propiedades diferentes a los metales en general, particularmente por su comportamiento en relación con los gases y, más en especial, con el oxígeno.

La presencia de gases disueltos en metales puede en muchos casos influir sobre su oxidación a alta temperatura. Esta influencia es muy marcada en los metales exóticos. La disolución de gases y la oxidación interna pueden, además, ser factores limitantes de la vida útil de un metal empleado a altas temperaturas. Pero también se pueden conseguir efectos beneficiosos y deseables, como endurecimiento o resistencia al desgaste, por medio de un dopaje controlado o por difusión controlada de un gas en una capa superficial de un metal [Kof66].

De las interacciones de metales con gases, una de particular importancia en la industria nuclear es la que se produce entre el Zry (o más exactamente el ZrO₂) y el vapor de agua, descrita en el Capítulo 1. La comparación entre la oxidación a alta temperatura del Zr puro y del Zry indica algunas diferencias en los espesores de las capas de óxido y fase α [Paw82], pero desde el punto de vista cualitativo, ambas son muy similares.

La observación del diagrama de equilibrio Zr/O (Figura 1.6) nos revela cuáles son las fases que pueden formarse como resultado de la captura de O por parte del Zr. Con la ayuda de la regla de las fases que relaciona el número de fases (F), el número de componentes (C) y el número de variables independientes (V) a través de

$$F + V = C + 1$$

para un sistema a presión constante, concluimos que sólo pueden existir campos de una fase. En efecto, el sistema que nos ocupa contiene 2 componentes, $C=2$, (Zr y O). En un campo monofásico, $F=1$, resulta $V=2$, es decir que se pueden elegir los valores de dos variables en forma independiente. Ellas son la temperatura

y la composición. Esto es equivalente a decir que en un punto dado de una región de una fase, una vez elegida la temperatura, la composición puede tomar cualquier valor dentro del ámbito de composiciones permitido por el diagrama de equilibrio.

Si, en cambio, pensamos en una zona bifásica, $F=2$, resulta $V=1$. Esto significa que, una vez fijada la temperatura, la composición en cada fase queda unívocamente determinada por el diagrama de equilibrio. En forma equivalente podemos decir que si en un diagrama binario temperatura-composición trazamos una línea de temperatura constante que atravesase el campo de dos fases, los puntos extremos de esa línea son los únicos accesibles por el sistema y nos indican cual es la composición de una y otra fase. El sistema no puede adoptar composiciones dadas por puntos intermedios de la línea pues esto indicaría que la composición es otro grado de libertad del sistema. Por lo tanto, la coexistencia de dos fases sólo puede ocurrir a una dada profundidad en el material, donde la composición cambia abruptamente. El salto se produce entre los valores que en el diagrama de equilibrio representan los límites de existencia de cada una de las zonas monofásicas adyacentes. En la Figura (2.7) se representa en forma cualitativa un sector del diagrama Zr-O y su relación con la distribución de concentración de oxígeno a dos temperaturas típicas.

Existe abundante información experimental relativa a la oxidación de Zr y de sus aleaciones en distintas atmósferas oxidantes. Se ha visto (Figura (1.5)) que a altas temperaturas el movimiento de las interfases así como la masa de oxígeno capturada en el sólido siguen leyes parabólicas. Estas evidencias nos autorizan a aplicar en este caso el modelo de difusión que hemos discutido en lo que va de este capítulo.

En el ámbito de temperatura en que el metal se presenta sólo en fase α (temperatura T_1 en la Figura (2.7)), se genera un sistema de dos fases que, desde el punto de vista matemático, queda descrito por las soluciones (2.7) y (2.4), para las concentraciones de oxígeno en el óxido (fase I) y en la fase α (fase II), respectivamente. En cambio, en el ámbito en que se forman dos fases metálicas, α y β , (temperatura T_2 en la Figura (2.7)), el metal con su óxido forman un sistema de tres fases cuya solución

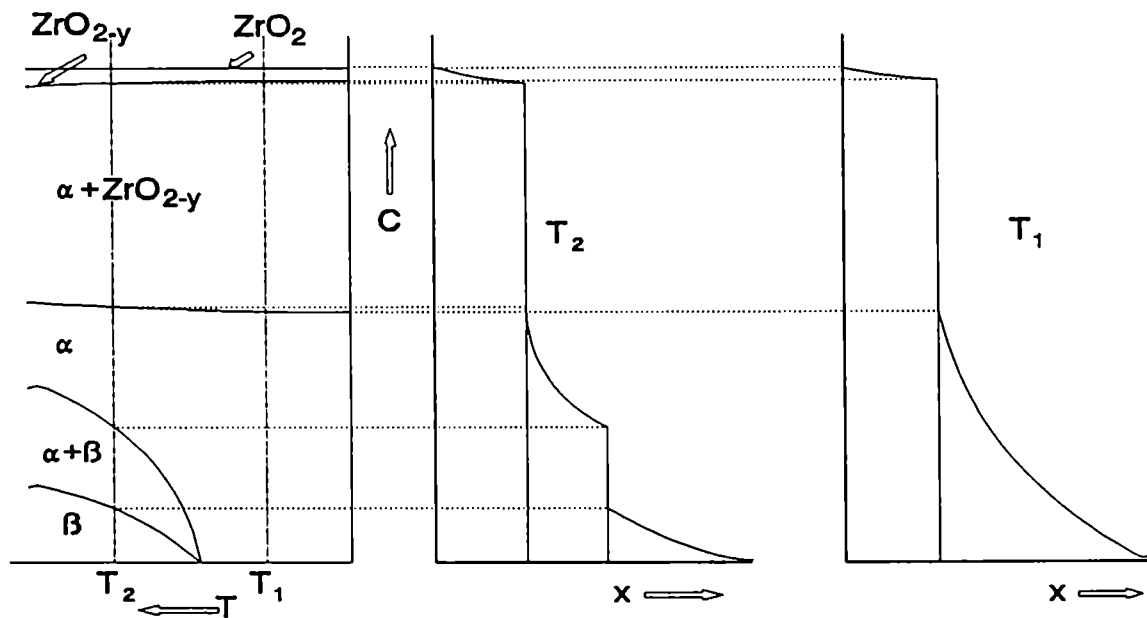


Figura (2.7) Representación fuera de escala del diagrama de equilibrio Zr-O y su relación con la distribución en profundidad de concentración de oxígeno, a dos temperaturas típicas diferentes.

está dada por las ecuaciones (2.16) a (2.18).

El óxido tiene la composición estequiométrica sólo en su superficie de contacto con el gas ($x=\xi_0$ en la Figura (2.6)). Para los demás valores de x (entre ξ_0 y ξ_1 en la misma figura) la composición del óxido es levemente subestequiométrica y se indica como ZrO_{2-y} . El apartamiento de la estequiometría, y , varía con x desde $y=0$ en $x=\xi_0$ hasta un valor dependiente de la temperatura en $x=\xi_1$, que va desde $y=0.05$ a temperatura ambiente hasta valores superiores a 0.1 a altas temperaturas (por ejemplo, a 1500°C es $y=0.16$). Para determinar una forma funcional para y , se recurre al diagrama de equilibrio Zr-O (Figura (1.6)) y se ajusta una función a la curva que representa el límite inferior de existencia del óxido. Se ha encontrado para la fracción atómica de oxígeno, x_O , en ambos extremos del campo del óxido la expresión [Wil90B].

$$x_o(T) = \begin{cases} 2/3 & \text{en } x-\xi_0 \\ 0.663 - 8.6 \times 10^{-6} T[K] & \text{en } x-\xi_1 \end{cases}$$

que está ligado a y en la forma

$$x_o = \frac{2-y}{3-y}$$

Las concentraciones en los contornos del óxido, c_1 y c_2 , se calculan en g/cm^3 con

$$c_{1,2} = \frac{M_o x_o}{M_{Zr}(1-x_o) + M_o x_o} \delta_{ZrO_2} \quad (2.27)$$

donde $M_o=16$ y $M_{Zr}=91.22$ son los pesos atómicos del oxígeno y el circonio. Para calcular la densidad del óxido se usaron los datos sobre dilatación térmica del óxido presentados por Hagerman [Hag90]. El coeficiente de dilatación lineal del óxido verifica con la temperatura la relación empírica

$$\epsilon_o = \begin{cases} 7.8 \times 10^{-6} T - 2.34 \times 10^{-3} & \text{para } 300 K < T < 1478 K \\ 1.302 \times 10^{-5} T - 3.338 \times 10^{-2} & \text{para } 1478 K \leq T < 2973 K \\ 1.1 \times 10^{-2} & \text{para } T \geq 2973 K \end{cases}$$

El primer rango de temperaturas corresponde a la fase monoclinica del óxido, el segundo a las fases tetragonal (hasta 2650K [Abr86]) y cúbica, y el tercero a la fase líquida.

En el cambio de fase de monoclinico a tetragonal se produce una disminución de volumen del 7.7% y en el cambio de sólido a líquido, otra del 5%. Esta última se puede explicar si se tiene en cuenta que en el óxido sólido hay poros que desaparecen en la fusión.

El error en la determinación de ϵ_o es muy elevado, del orden del 50% [Hag90].

La densidad está relacionada con ϵ_o a través de

$$\delta_{ZrO_2} = \delta_o (1 - 3 \epsilon_o)$$

donde δ_o es la densidad del óxido negro medida a temperatura ambiente, que es de $\delta_o = 5.82 \text{ g/cm}^3$ [Hag81].

A modo de ejemplo, digamos que a temperatura ambiente c_1 y c_2 toman los valores 1.511 y 1.480 g/cm^3 , respectivamente. El

primero de ellos coincide con el valor que reporta Pawel [Paw79A]. A 1500°C las mismas concentraciones valen 1.558 y 1.463 g/cm³.

El factor f que aparece en la expresión que liga a ξ_0 con ξ_1 ($\xi_0 = -(f-1)\xi_1$) coincide, de acuerdo con las hipótesis enunciadas en la sección 2.2.3, con el factor de Pilling-Bedworth, que para el caso del óxido de Zr toma el valor 1.56 [Den81].

Para calcular c_3 se utiliza una expresión similar a (2.27) pero reemplazando la densidad por la de la fase α , $\delta_{\alpha\text{-Zr}}$, cuyo valor a temperatura ambiente es de 6.49 g/cm³ [Hag81]. La fracción atómica de oxígeno se determinó también del diagrama de equilibrio Zr-O [Ell65], y se ajustó la expresión

$$x_0 = \begin{cases} 0.3 & \text{para } T < 1473\text{K} \\ 5.833 \times 10^{-8} T^2 - 1.652 \times 10^{-4} T + 0.4167 & \text{para } 1473\text{K} < T < 2173\text{K} \end{cases} \quad (2.28)$$

La segunda rama de la función da valores levemente superiores a 0.3.

Para determinar $\delta_{\alpha\text{-Zr}}$ consideramos, por un lado, la influencia que tiene sobre los parámetros cristalinos la presencia de oxígeno en la red de Zr y, por otro lado, la dilatación térmica. Es sabido que la fase α presenta una estructura hexagonal compacta en la que el O ocupa los intersticiales octaédricos y provoca un aumento de ambos parámetros a y c , los que a su vez dependen de la temperatura debido a la dilatación térmica. Los resultados experimentales nos indican que los parámetros de red del Zr puro son bien representados por [Gol66]

$$\begin{aligned} a &= 3.22849 + 1.457 \times 10^{-5} T + 3.370 \times 10^{-9} T^2 - 1.64 \times 10^{-12} T^3 \text{ [Å]} \\ c &= 5.13956 + 2.562 \times 10^{-5} T + 1.936 \times 10^{-8} T^2 + 2.45 \times 10^{-12} T^3 \text{ [Å]} \end{aligned} \quad (2.29)$$

que a temperatura ambiente dan $a=3.23309\text{Å}$ y $c=5.14898\text{Å}$. Por otra parte, la dependencia de los mismos parámetros con el contenido de O ha sido medida por diferentes autores, en fechas considerablemente lejanas. Los más recientes son los resultados aportados en [Boi69] donde los autores determinaron a 850°C los parámetros cristalinos por rayos X y la concentración por microanálisis y encontraron una dependencia no lineal tanto de a como de c con x_0 , en tanto que para el volumen de la celda elemental (que contiene 2 átomos de Zr) dan una representación por tramos rectos que expresamos como

$$V = \begin{cases} 5.76x_0 + 46.46 [\text{\AA}^3] & \text{para } x_0 < 0.07296 \\ 2.63x_0 + 46.79 [\text{\AA}^3] & \text{para } 0.07296 < x_0 < 0.14893 \\ 8.66x_0 + 45.89 [\text{\AA}^3] & \text{para } 0.14893 < x_0 < 0.18818 \\ 47.52 [\text{\AA}^3] & \text{para } 0.18818 < x_0 < 0.30 \end{cases}$$

Sin embargo, dado que estos autores efectuaron sus mediciones a una única temperatura, no resulta posible cotejar estos datos con otros valores experimentales como por ejemplo la densidad que se conoce a temperatura ambiente. En cambio, las siguientes expresiones de los parámetros de red medidos a 302 K [Lic60]

$$\begin{aligned} a &= 3.23168 + 0.1099x_0 \\ c &= 5.14764 + 0.2077x_0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

nos permiten obtener correctamente el valor experimental de la densidad del Zr puro a temperatura ambiente. Para ello tenemos en cuenta que en la celda primitiva de la fase α del Zr los átomos están distribuidos como se indica en la Figura (2.8) a razón de dos átomos de Zr por celda. Su volumen se calcula como $V = \sqrt{3}a^2c/2$.

Para evaluar la influencia de los cambios de temperatura y de contenido de oxígeno en el volumen de la celda primitiva, hacemos un desarrollo a primer orden de V

$$\Delta V = \frac{\sqrt{3}}{2} (2ac\Delta a + a^2\Delta c)$$

Dado que $a = a(x_0, T)$ y $c = c(x_0, T)$

$$\Delta V = \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ 2ac \left[\frac{\partial a}{\partial x_0} \Delta x_0 + \frac{\partial a}{\partial T} \Delta T \right] + a^2 \left[\frac{\partial c}{\partial x_0} \Delta x_0 + \frac{\partial c}{\partial T} \Delta T \right] \right\}$$

o bien

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{2}{a} \frac{\partial a}{\partial x_0} + \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x_0} \right) \Delta x_0 + \left(\frac{2}{a} \frac{\partial a}{\partial T} + \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T} \right) \Delta T$$

Para evaluar las diversas derivadas parciales empleamos las expresiones (2.29) y (2.30) con las derivadas respecto de x_0 calculadas en $x_0 = 0$ y las derivadas respecto de T en $T = 302$ K. A modo de ejemplo consideramos $\Delta T = 800$ K y $\Delta x_0 = 0.3$, que corresponde al límite de solubilidad de la fase α , y encontramos que el incre-

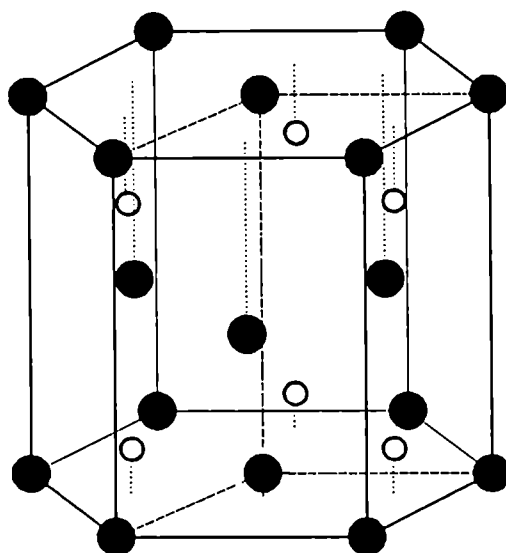


Figura (2.8) Celda primitiva de la red hcp del Zr- α . Los puntos ● representan a los átomos de Zr y los puntos ○ a los intersticiales octaédricos que pueden ser ocupados por átomos de O.

mento de la temperatura contribuye en alrededor del 1.5% a la variación de volumen de la celda en tanto que el cambio del contenido de oxígeno lo hace en algo más del 3%. Si comparamos este último valor con el correspondiente a la formación del óxido que es del 56% ($f=1.56$) vemos que resulta razonable, en primera aproximación, no tener en cuenta la expansión de la fase α .

Las concentraciones de oxígeno, medidas en % en peso, a ambos lados de la interfase α/β están bien representadas por las ecuaciones empíricas [Chu79] obtenidas del diagrama pseudobinario Zry/O.

$$w_4 = e^{-2.28(T-1083)^{0.535}}$$

$$w_5 = e^{5.02-8220/T}$$

con T medido en K. Con ellas se calculan c_4 y c_5 como

$$c_i = \frac{w_i}{100 - w_i} \delta_{Zr} \quad \text{con } i=4,5 \quad (2.31)$$

donde $\delta_{Zr} = 6.49 \text{ g/cm}^3$ representa la densidad de ambas fases, α y β , de acuerdo con la aproximación ya mencionada de volumen invariable al formarse la fase α a partir de la fase β .

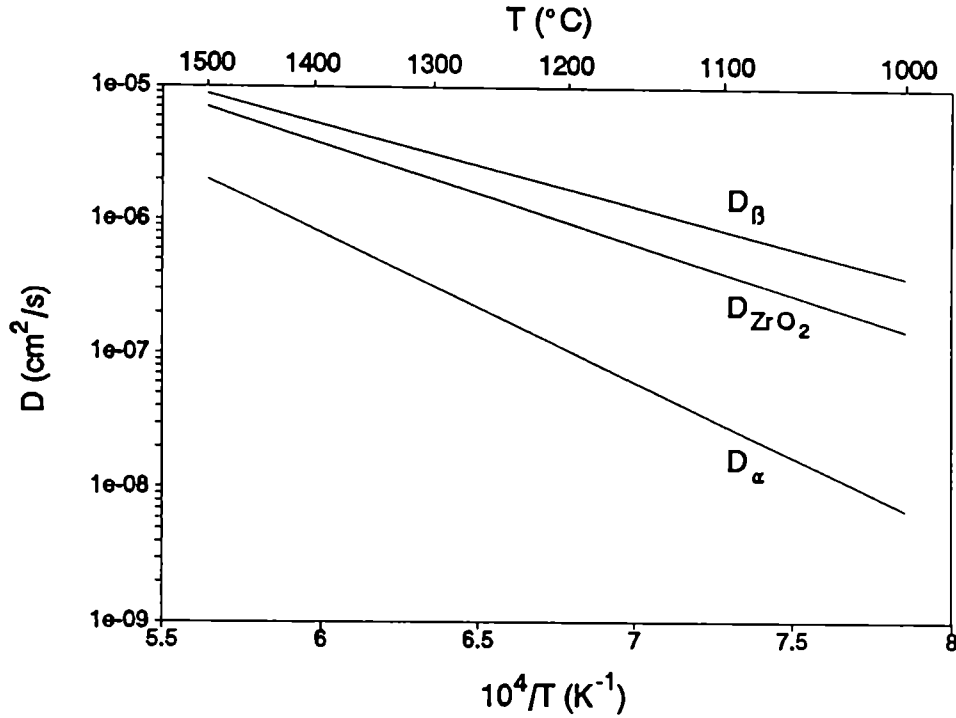


Figura (2.9) Coeficientes de difusión de oxígeno en ZrO_2 , α -Zr y β -Zr.

Para los coeficientes de difusión de oxígeno en las tres fases ZrO_2 , α y β se usaron las expresiones

$$\begin{aligned} D_I - D_{ZrO_2}^O &= 0.127 \exp(-34510/RT) & [Paw79] \\ D_{II} - D_{\alpha-Zr}^O &= 3.92 \exp(-51000/RT) & [Paw79] \\ D_{III} - D_{\beta-Zr}^O &= 0.0263 \exp(-28200/RT) & [Per77] \end{aligned} \quad (2.32)$$

respectivamente, válidas en el rango 1000 a 1500°C, donde los coeficientes de difusión están dados en cm^2/s , las energías de ac-

tivación en cal/mol, la temperatura en K y la constante de los gases es $R=1.986$ cal/mol K. En la Figura (2.9) se da un gráfico comparativo.

2.4 Aplicación a la interacción entre UO_2 y Zry

En los experimentos isotérmicos descritos en el Capítulo 1, destinados a analizar la interacción entre UO_2 y Zry [Hof79], [Hof84] se encontró que se forma una serie de fases cuya secuencia es la que se muestra en la Figura (1.7) y la ecuación (1.2), separadas por interfases concéntricas netas.

La cinética de las interfases es parabólica para los tiempos de duración de dichos experimentos, que en ningún caso superaron los 60 minutos.

En el primer trabajo de esta serie [Hof79] también se realizaron experimentos colocando marcadores de tungsteno en la interfase original UO_2 /Zry para determinar en qué dirección se mueve cada una de las especies. Sin embargo, debido al muy pequeño espesor de la capa de (U,Zr), los autores concluyeron erróneamente que esa interfase se encontraba después de la reacción, entre las fases (U,Zr) y $[\alpha-Zr(O)_b]$. Experimentos similares realizados algunos años más tarde en el mismo laboratorio [Hof84A] revelaron que la interfase en cuestión se encuentra entre las fases $[\alpha-Zr(O)_a+(U,Zr)]$ y (U,Zr).

El hecho de que las cinéticas sean parabólicas nos indica que podemos aplicar para esta interacción el mismo modelo que ya aplicamos para la interacción entre Zry y vapor de agua. Para ello, designamos con ξ_i a las posiciones de las interfases. Así, ξ_1 indica la posición de la interfase entre UO_2 y $[\alpha-Zr(O)_a+(U,Zr)]$, ξ_2 , la de la interfase entre $[\alpha-Zr(O)_a+(U,Zr)]$ y (U,Zr), ξ_3 , entre (U,Zr) y $\alpha-Zr(O)_b$ y ξ_4 , entre $\alpha-Zr(O)_b$ y $\beta-Zr$. Los experimentos realizados con marcadores de tungsteno colocados en la interfase original entre el dióxido de uranio y el Zircaloy muestran que la interfase ξ_2 se mantiene fija en esta posición. Se observa que la interfase ξ_1 se desplaza hacia el centro de la pastilla, consumiendo UO_2 , en tanto que las demás interfases se

desplazan hacia el exterior. Eligiendo el eje de las abscisas positivo en la dirección del radio creciente, con el cero coincidente con ξ_2 , tenemos que ξ_1 toma valores negativos, en tanto que ξ_3 y ξ_4 toman valores positivos.

Si bien en la interacción de la vaina con el combustible y con el refrigerante tiene lugar una cantidad de fenómenos (como son la difusión de oxígeno desde el combustible hacia la vaina y desde el refrigerante hacia la vaina, la difusión de uranio desde el combustible hacia la vaina, la difusión de circonio desde la vaina hacia el combustible, el desplazamiento rígido de la red de circonio hacia el centro, los cambios de densidad al formarse nuevas fases), se puede abordar el problema en forma simplificada suponiendo que el fenómeno dominante es la difusión de oxígeno. Para simplificar aun más el modelo, consideramos en principio que la red de circonio se mantiene fija en el espacio y que la geometría cilíndrica de los elementos combustibles puede ser razonablemente bien descrita por coordenadas cartesianas, dado que el radio de cada fase es grande frente a su espesor.

En la Figura (2.10) se muestra en forma cualitativa la distribución de oxígeno a lo largo de la dirección x . El esquema superior corresponde a $t=0$ en que el UO_2 y el Zr se ponen en contacto. Después de algún tiempo de recocido ($t>0$), se habrán formado varias fases. El perfil de concentración de oxígeno se indica con la línea gruesa en el esquema inferior. Las fases están separadas por interfases móviles en ξ_1 , ξ_3 y ξ_4 . En cambio, la interfase I/II se encuentra en $\xi_2=0$ en todo instante. Esta interfase se elige como origen de coordenadas.

La característica más llamativa de este sistema es el pozo de concentración que aparece en la fase III, como puede verse en la Figura (2.10). En la interfase III/IV el salto de concentración va de un valor bajo a otro más alto. Esto es lo inverso de lo que ocurre en las otras interfases. Sin embargo, la ecuación de balance de flujo a ambos lados de esta interfase tiene el mismo aspecto que para las otras. Esto es equivalente a decir que la baja solubilidad de oxígeno en (U,Zr) no tiene efecto alguno sobre la difusión.

La información experimental relativa a la fase (U,Zr) es muy

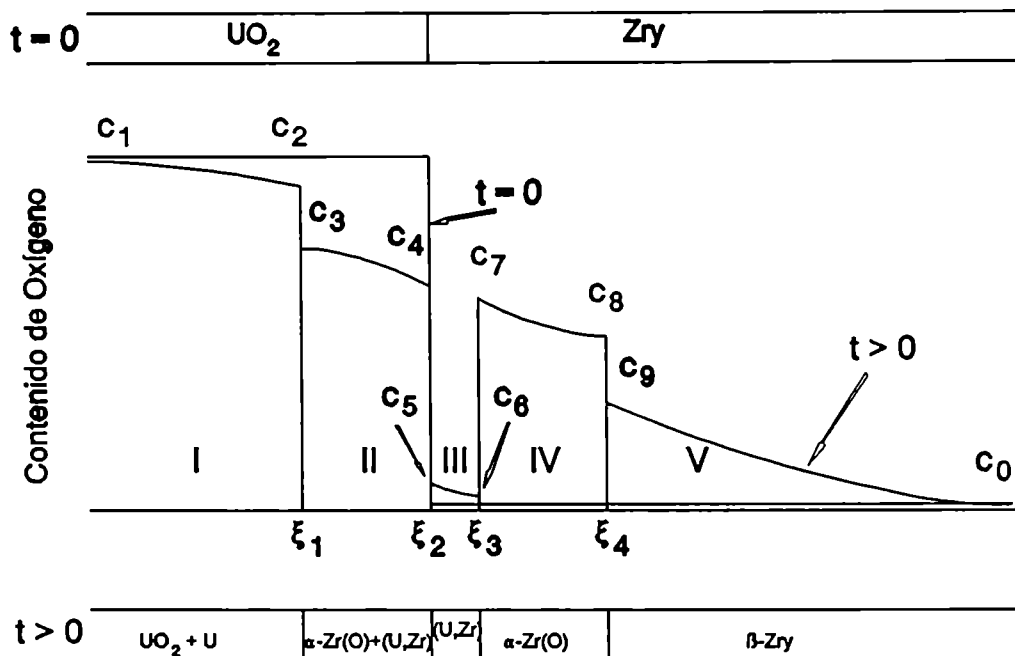


Figura (2.10) Esquema de la distribución de oxígeno en el sistema que resulta de la interacción entre UO_2 y Zry .

escasa o prácticamente inexistente. En particular no disponemos de datos sobre el potencial químico de oxígeno en esta aleación, $\mu_O(U, Zr)$. De la forma del perfil de concentración de oxígeno inferimos que ese potencial químico es seguramente muy alto, muy superior al potencial en la fase α del Zry , ya que el sistema tiende a disminuir el contenido de oxígeno para que $\mu_O(U, Zr)$ se iguale con el potencial químico de oxígeno en cada una de las fronteras de la fase (U, Zr) .

Las ecuaciones de difusión en cada fase

$$D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad \text{con } j=I, II, III, IV, V$$

y sus soluciones tienen la forma

$$C_j(x, t) = A_j + B_j \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_j t}}\right)$$

sujeta cada una a las condiciones de contorno dadas por las concentraciones en las interfaces y en $+\infty$ y $-\infty$.

$$\begin{array}{lllll} C_I(-\infty, t) = c_1 & C_{II}(\xi_1, t) = c_3 & C_{III}(\xi_2, t) = c_5 & C_{IV}(\xi_3, t) = c_7 & C_V(\xi_4, t) = c_9 \\ C_I(\xi_1, t) = c_2 & C_{II}(\xi_2, t) = c_4 & C_{III}(\xi_3, t) = c_6 & C_{IV}(\xi_4, t) = c_8 & C_V(+\infty, t) = c_0 \end{array}$$

$$C_I(x, t) = c_1 - (c_1 - c_2) \frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}\right)}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)} \quad , \quad -\infty \leq x \leq \xi_1 \quad (2.33)$$

$$C_{II}(x, t) = c_3 - (c_3 - c_4) \frac{\operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_{II}) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}\right)}{\operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_{II}) - \operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{II})} \quad , \quad \xi_1 \leq x \leq \xi_2 \quad (2.34)$$

$$C_{III}(x, t) = c_5 - (c_5 - c_6) \frac{\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{III}) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{III} t}}\right)}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{III}) - \operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{III})} \quad , \quad \xi_2 \leq x \leq \xi_3 \quad (2.35)$$

$$C_{IV}(x, t) = c_7 - (c_7 - c_8) \frac{\operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{IV}) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{IV} t}}\right)}{\operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{IV}) - \operatorname{erf}(\gamma_4 \varphi_{IV})} \quad , \quad \xi_3 \leq x \leq \xi_4 \quad (2.36)$$

$$C_V(x, t) = c_0 + (c_9 - c_0) \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_V t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\gamma_4)} \quad , \quad \xi_4 \leq x < +\infty \quad (2.37)$$

donde

$$\varphi_j = \sqrt{\frac{D_V}{D_j}} \quad (2.38)$$

y

$$\gamma_i = \frac{\xi_i}{2\sqrt{D_V t}} \quad (2.39)$$

con $i=1, \dots, 4$. Los γ_i son constantes para cada temperatura pues las posiciones de las interfaces ξ_i obedecen a una cinética parabólica. De lo dicho precedentemente, surge que $\gamma_1 < 0$, $\gamma_2 = 0$, $\gamma_3 > 0$ y $\gamma_4 > 0$. Las relaciones entre estas constantes y los parámetros físicos del problema, que son las concentraciones y los coefi-

cientes de difusión de oxígeno, se obtienen haciendo el balance de flujo de masa en cada interfase con ecuaciones del tipo de (2.10). De ellas se obtienen

$$(C_2 - C_3) \sqrt{\pi} \gamma_1 = (C_1 - C_2) \frac{e^{-(\gamma_1 \varphi_I)^2}}{\varphi_I [1 + \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_I)]} - (C_3 - C_4) \frac{e^{-(\gamma_1 \varphi_{II})^2}}{\varphi_{II} [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{II}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_{II})]} \quad (2.40)$$

$$(C_4 - C_5) \sqrt{\pi} \gamma_2 = (C_3 - C_4) \frac{e^{-(\gamma_2 \varphi_{II})^2}}{\varphi_{II} [\operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{II}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \varphi_{II})]} - (C_5 - C_6) \frac{e^{-(\gamma_2 \varphi_{III})^2}}{\varphi_{III} [\operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{III}) - \operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{III})]} \quad (2.41)$$

$$(C_6 - C_7) \sqrt{\pi} \gamma_3 = (C_5 - C_6) \frac{e^{-(\gamma_3 \varphi_{III})^2}}{\varphi_{III} [\operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{III}) - \operatorname{erf}(\gamma_2 \varphi_{III})]} - (C_7 - C_8) \frac{e^{-(\gamma_3 \varphi_{IV})^2}}{\varphi_{IV} [\operatorname{erf}(\gamma_4 \varphi_{IV}) - \operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{IV})]} \quad (2.42)$$

$$(C_8 - C_9) \sqrt{\pi} \gamma_4 = (C_7 - C_8) \frac{e^{-(\gamma_4 \varphi_{IV})^2}}{\varphi_{IV} [\operatorname{erf}(\gamma_4 \varphi_{IV}) - \operatorname{erf}(\gamma_3 \varphi_{IV})]} - (C_9 - C_0) \frac{e^{-\gamma_4^2}}{\operatorname{erfc} \gamma_4} \quad (2.43)$$

Nuevamente, las mediciones de efecto Auger muestran que a medida que transcurre el tiempo, el contenido de oxígeno de la vaina crece hasta que ésta se satura de oxígeno. Es importante señalar que este fenómeno de saturación está ligado a la finitud del espesor de la pared del tubo. Considerando sólo la oxidación interna, la vaina puede considerarse infinita mientras la concentración de oxígeno en la cara externa se mantenga igual a la del Zircaloy sin reaccionar, c_0 , que es de alrededor de 1300 ppm. Esta condición es necesaria a fin de que sean válidas las ecuaciones para C_I a C_V y para que los coeficientes γ sean constantes. A medida que transcurre el tiempo, el contenido de oxígeno de la vaina aumenta hasta que ya no puede ser considerada infinita. Desde un punto de vista matemático, la condición de borde de con-

centración constante en el contorno externo debe ser reemplazada por la de derivada nula (flujo de oxígeno nulo) en la misma superficie. El movimiento de la interfase $\alpha\text{-ZrY(O)}_b/\beta\text{-ZrY(O)}$ se aparta de la ley parabólica y, en consecuencia, las ecuaciones antes mencionadas dejan de ser válidas.

La relación entre los coeficientes de difusión de oxígeno en $\alpha\text{-Zr}$ (D_{IV}) y en $\beta\text{-Zr}$ (D_V), determina si la saturación de la fase β se produce o no antes que la interfase $\alpha\text{-ZrY(O)}_b/\beta\text{-ZrY(O)}$ alcance la superficie externa. Dado que el coeficiente $D_V > D_{IV}$, la fase β se satura en oxígeno, es decir, su concentración se hace uniforme e igual a c_9 . Esto hace que la interfase $\alpha\text{-ZrY(O)}_b/\beta\text{-ZrY(O)}$ se acelere, ya que la totalidad del flujo de oxígeno que llega a ella desde la fase $\alpha\text{-ZrY(O)}_b$ es utilizado para hacerla avanzar. Como ejemplos, digamos que la fase $\beta\text{-ZrY(O)}$ desaparece al cabo de aproximadamente 70 minutos de recocido a 1400°C , de 30 minutos a 1500°C , de 12 minutos a 1600°C y de 6 minutos a 1700°C [Hof83].

Una vez que la interfase $\alpha\text{-}\beta$ alcanza la superficie externa, es decir cuando desaparece la fase β , la fase α se pone en contacto con la superficie externa y queda sometida a las mismas condiciones en que estuviera la fase β en la etapa anterior. Esto significa que en la fase α , la condición de gradiente nulo en el contorno exterior hace que la concentración de oxígeno en dicha superficie crezca hasta alcanzar un valor uniforme, igual a c_7 .

Por lo tanto, sólo en el inicio de la reacción la cinética verifica leyes parabólicas. La pendiente de cada una de las rectas que representan las posiciones de las interfases en función de \sqrt{t} dependen de la temperatura, de manera que podemos escribir para cada una de ellas una expresión del tipo

$$\xi_1 = \pm \sqrt{K_1(T)} \sqrt{t} \quad (2.44)$$

donde el signo menos debe usarse para ξ_1 y el signo más para las otras interfases.

Al realizar las determinaciones experimentales de los espesores de las distintas capas, empleando técnicas metalográficas, resulta más sencillo medir las distancias entre la interfase $\text{UO}_2/[\alpha\text{-ZrY(O)}_a + (\text{U}, \text{Zr})]$, y cada una de las otras interfases. Esas dis-

tancias son las indicadas con a , b y c en la Figura (2.11). Los resultados experimentales más confiables que encontramos en la literatura para estas medidas son los que aparecen en [Hof87]. Al representar las constantes parabólicas K_a , K_b y K_c en un gráfico de Arrhenius y al hacer un ajuste por cuadrados mínimos, se encuentran las expresiones

$$\begin{aligned} K_a &= 1.04 \times 10^3 \exp(-310395/RT) \\ K_b &= 7.54 \times 10^3 \exp(-327546/RT) \\ K_c &= 1.07 \times 10^2 \exp(-244678/RT) \end{aligned} \quad (2.45)$$

donde las constantes K se miden en cm^2/s , las energías de activación en J/mol y la temperatura en K ; la constante universal de los gases es $R=8.314 \text{ J/mol K}$.

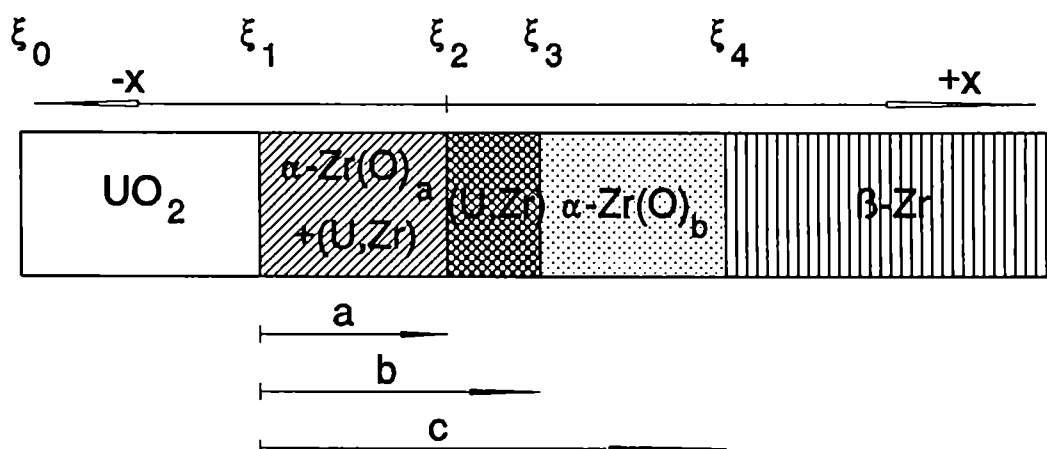


Figura (2.11) Esquema de las capas formadas en la reacción entre UO_2 y Zry . Los espesores se miden desde la interfase I/II ($\text{UO}_2/[\alpha\text{-Zr(O)}_a + (\text{U,Zr})]$).

De aquí podemos obtener fácilmente las constantes parabólicas que necesitamos para resolver nuestras ecuaciones en las que las posiciones de las interfaces están referidas a ξ_2 .

$$\begin{aligned} K_1 &= K_a \\ K_2 &= 0 \\ \sqrt{K_3} &= \sqrt{K_b} - \sqrt{K_a} \\ \sqrt{K_4} &= \sqrt{K_c} - \sqrt{K_a} \end{aligned}$$

Partiendo de (2.39) y de (2.44) resulta una expresión sencilla para los coeficientes γ en términos de los datos experimentales K_i y D_V

$$\gamma_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_i}{D_V}}$$

teniendo en cuenta que se conoce el coeficiente de difusión de oxígeno en β -Zr, D_V (ecuación (2.32)).

Dado que en todo instante es $\xi_2=0$, resulta $\gamma_2=0$, lo que da lugar a una simplificación importante en las ecuaciones (2.40), (2.41), (2.42) y (2.43). Si se conocen las concentraciones en los contornos, (c_i con $i=0, \dots, 9$), estas ecuaciones constituyen un sistema de cuatro ecuaciones con las incógnitas ϕ_j con $j=I, \dots, IV$, de donde, utilizando el valor de D_V y las relaciones (2.38), se obtienen los restantes coeficientes de difusión D_j . Si bien estas ecuaciones están acopladas entre sí, su forma particular hace más fácil obtener la solución. En efecto, la única incógnita presente en la ecuación (2.43) es ϕ_{IV} ; utilizando técnicas de cálculo numérico se puede obtener su solución para cada temperatura. Del mismo modo, una vez conocido ϕ_{IV} , se encuentra ϕ_{III} de la ecuación (2.42). Por un procedimiento similar se calculan ϕ_{II} y ϕ_I de las ecuaciones (2.41) y (2.40) respectivamente.

Los cálculos, sin embargo, no son tan simples como sugiere esta descripción. El problema reside en que no todas las concentraciones en los contornos son bien conocidas. Se pueden determinar con razonablemente buena precisión los valores de c_1 , c_3 , c_5 , c_8 , c_9 y c_0 . En cambio, no ocurre lo mismo con c_2 , c_4 , c_6 y c_7 .

La concentración de oxígeno en el dióxido de uranio estequiométrico, c_1 , se determina a partir de

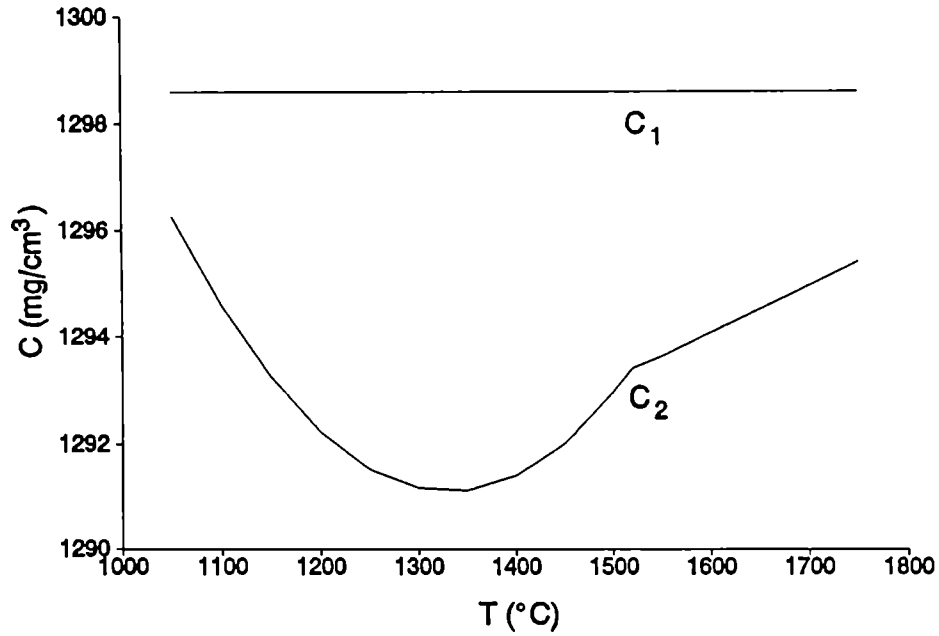


Figura (2.12) Concentración de O en los contornos de la fase I (UO_2). c_1 corresponde a UO_2 y c_2 a UO_{2-y} .

$$C_1 = \frac{x_O M_O}{x_O M_O + (1-x_O) M_U} \frac{\delta_{\text{UO}_2}}{1 + 3\eta (T - T_a)}$$

donde $M_O=16$ y $M_U=238.07$ son los pesos atómicos de O y U respectivamente [Met84], x_O es la fracción atómica de oxígeno (en este caso $x_O=2/3$), δ_{UO_2} es la densidad del dióxido estequiométrico a temperatura ambiente ($\delta_{\text{UO}_2}=10.96 \text{ g/cm}^3$ para contenido isotópico natural [Ann82]), η es el coeficiente de expansión térmica lineal ($\eta=10.52 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ válido en el rango $25^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ [Bel61]), T es la temperatura medida en $^\circ\text{C}$ y T_a es la temperatura ambiente ($T_a=25^\circ\text{C}$).

La inclusión de la dependencia de la densidad con la temperatura da lugar a diferencias de alrededor del 3 al 5% en c_1 en el rango de temperaturas considerado en este trabajo. Dado que

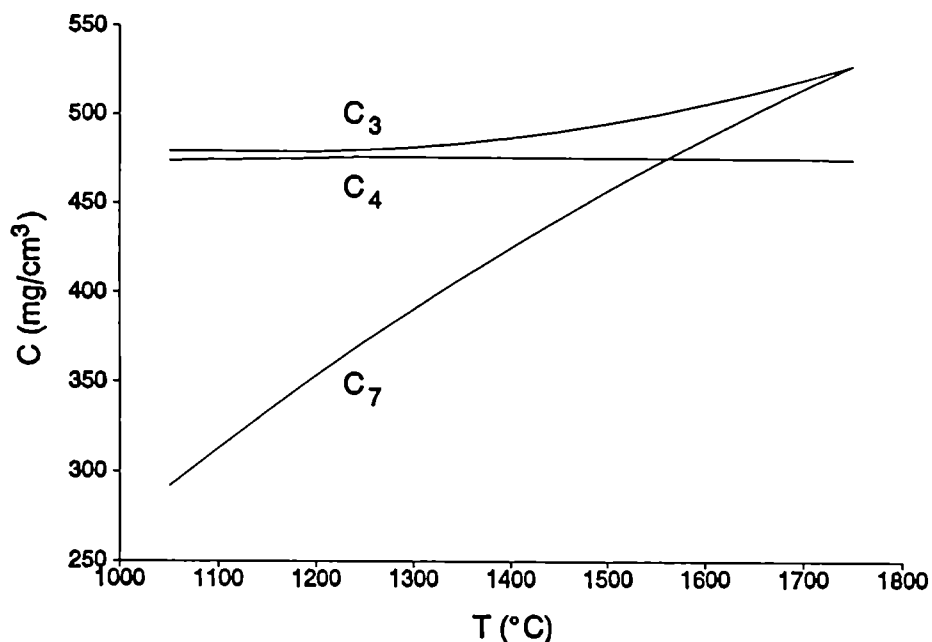


Figura (2.13) Concentración de O en los límites de la fase II ($[\alpha\text{-Zr(O)}_a + (\text{U}, \text{Zr})]$), c_3 y c_4 , y en el de mayor concentración de la fase IV, c_7 .

los errores experimentales son probablemente superiores, los efectos de la expansión térmica no se tuvieron en cuenta en lo que sigue, obteniendo $c_1 = 1298.6 \text{ mg/cm}^3$.

En la fase II, $[\alpha\text{-Zr(O)}_a + (\text{U}, \text{Zr})]$, las observaciones metalográficas indican que la aleación (U,Zr) representa una pequeña fracción del volumen total de la fase, a lo sumo un 2% [Ola83A]. Por otra parte, el contenido de U de los granos $\alpha\text{-Zr(O)}_a$ es también muy bajo. Al observar las diferentes secciones del diagrama ternario U/Zr/O (Figuras (1.14) a (1.18)) vemos que el equilibrio entre las fases $\alpha\text{-Zr}$ y $\alpha\text{-Zr} + \text{L}$ se produce para concentraciones de uranio muy bajas, que en fracción atómica resulta unas 10 veces inferior a la de oxígeno y unas 25 veces inferior a la de circonio. Por lo tanto, parece razonable suponer que c_3 corresponde a la saturación en oxígeno de $\alpha\text{-Zr(O)}$ y se determina como en la

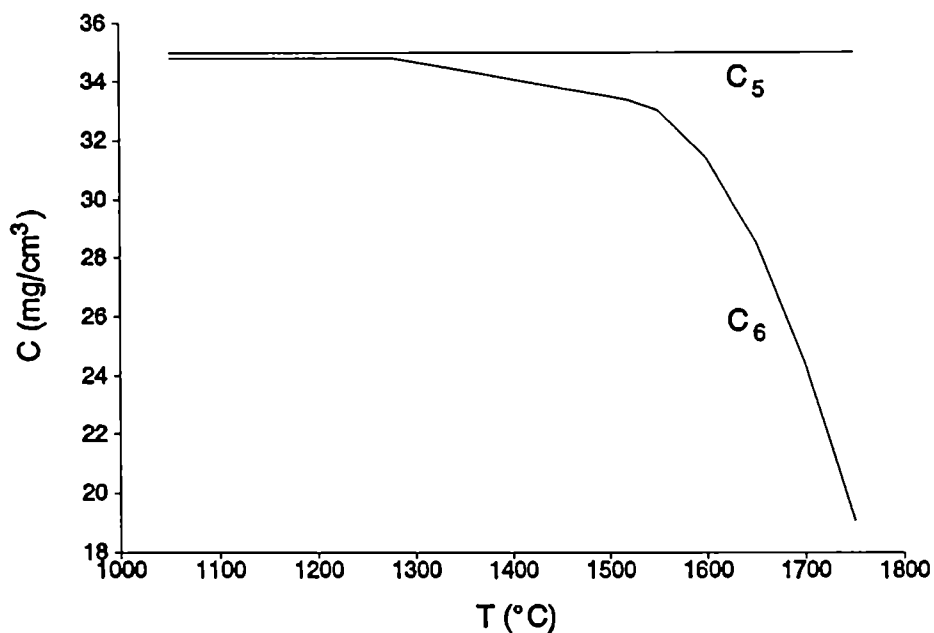


Figura (2.14) Concentración de O en los contornos de la fase III (U,Zr).

sección 2.3, a partir de la ecuación (2.28).

En la fase III, (U,Zr), las mediciones por efecto Auger no dan cuenta de la presencia de oxígeno. Por lo tanto, las concentraciones c_5 y c_6 deben ser inferiores al límite de detección de esta técnica, que es de alrededor de 1at%. A partir de este valor estimamos $c_5=35 \text{ mg/cm}^3$.

Las observaciones metalográficas y por espectroscopía Auger [Hof84A] indican que no se encuentra uranio en la capa $\alpha\text{-Zr(O)}_b$ (excepto para tiempos de reacción muy largos) ni en la fase $\beta\text{-Zr}$. Por lo tanto, las concentraciones c_8 y c_9 en la interfase α/β se obtuvieron con la ecuación (2.31) (c_4 y c_5 de la sección 2.3).

Lejos de la interfase α/β la concentración de oxígeno toma el valor correspondiente al Zry sin reaccionar, de 1300 ppm, que equivale a $c_0=8.5 \text{ mg/cm}^3$.

El sistema de ecuaciones (2.40)-(2.43) admite solución cuan-

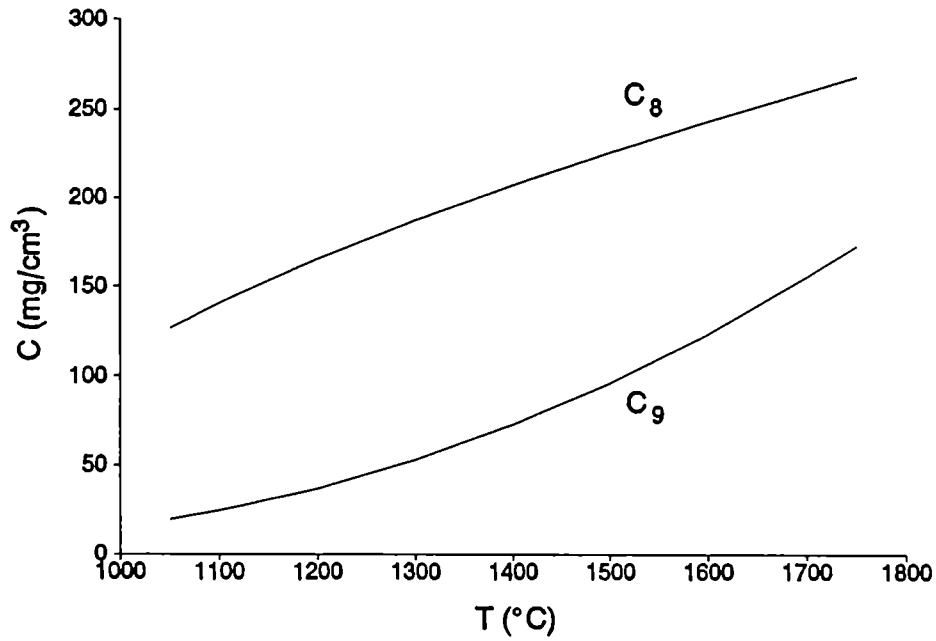


Figura (2.15) Concentración de O en la interfase IV/V (α -Zr(O)_b/β-Zr(O)); c_8 concentración en la fase α y c_9 concentración en la fase β .

do las restantes concentraciones son adecuadamente elegidas. Sucesivas búsquedas y ajustes nos condujeron a las siguientes expresiones de las concentraciones desconocidas en función de la temperatura.

$$c_2 = \begin{cases} 1291.1 \exp[5.036 \times 10^{-8} (T - 1604.41)^2] & \text{para } 1273K < T < 1473K \\ 1277.5 + 8.8545 \times 10^{-3} T & \text{para } 1793K < T < 2023K \end{cases}$$

$$c_4 = \begin{cases} 455.97 + 1.3725 \times 10^{-2} T & \text{para } 1273K < T < 1523K \\ 478.28 - 8.7904 \times 10^{-4} T & \text{para } 1523K < T < 2023K \end{cases}$$

$$c_6 = \begin{cases} 34.8 & \text{para } 1273K < T < 1551K \\ 44.0 - 5.9303 \times 10^{-3} T & \text{para } 1551K < T < 1793K \\ -771.31 + 2.5266 \times 10^{-4} T^2 & \text{para } 1793K < T < 2023K \end{cases}$$

$$c_7 = -2956.1 + 466.84 \ln(T-273) \quad \text{para } 1273K < T < 2023K$$

El conjunto de concentraciones c_0 a c_9 , que se representan en las Figuras (2.12) a (2.15), reemplazado en (2.40)-(2.43) da como soluciones los coeficientes de difusión D_I a D_{IV} . El cálculo se realiza a cada temperatura y luego se busca por cuadrados mínimos la recta que da el mejor ajuste para $\ln D$ en función de $1/T$. Se obtiene

$$D_I = 2.5774 \times 10^{-3} \exp(-53865/RT) \quad \text{para } 1273K < T < 2023K$$

$$D_{II} = \begin{cases} 3.8092 \times 10^6 \exp(-347046/RT) & \text{para } 1273K < T < 1523K \\ 3.1560 \times 10^{-3} \exp(-83787/RT) & \text{para } 1523K < T < 2023K \end{cases}$$

$$D_{III} = \begin{cases} 6.4118 \times 10^6 \exp(-332301/RT) & \text{para } 1273K < T < 1523K \\ 2.0852 \times 10^{-3} \exp(-53755/RT) & \text{para } 1523K < T < 2023K \end{cases}$$

$$D_{IV} = 0.63115 \exp(-191673/RT) \quad \text{para } 1273K < T < 2023K$$

donde las energías de activación se expresan en J/mol y las temperaturas en K. Los coeficientes de difusión se miden en cm^2/s y se muestran en la Figura (2.16). Recordemos que

$$D_V = 0.0263 \exp(-118000/RT) \quad \text{para } 1273K < T < 2023K$$

Los resultados para la difusividad de oxígeno en las fases $[\alpha\text{-ZrY}(\text{O})_a + (\text{U}, \text{Zr})]$ y (U, Zr) , que contienen la aleación (U, Zr) , cuyo punto de fusión es de alrededor de 1200°C , presentan codos aproximadamente a esa temperatura, reflejando así el cambio de fase sólido-líquido. La pendiente del tramo de alta temperatura de D_{III} coincide con la que se espera para líquidos. En efecto, en la expresión de Arrhenius para el coeficiente de autodifusión en líquidos [Gjo72], el factor preexponencial toma típicamente el valor $D_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ y la energía de activación Q medida en cal/mol verifica con la temperatura de fusión, T_M , medida en K la relación $Q = 9 T_M$. Ambas condiciones se cumplen en la expresión que hemos encontrado para D_{III} . En la fase II, que contiene la aleación (U, Zr) solamente en los bordes de grano α , la transformación de fase se evidencia en el cambio abrupto de la pendiente de D_{II} , que indica que la difusión de O es más fácil al aparecer

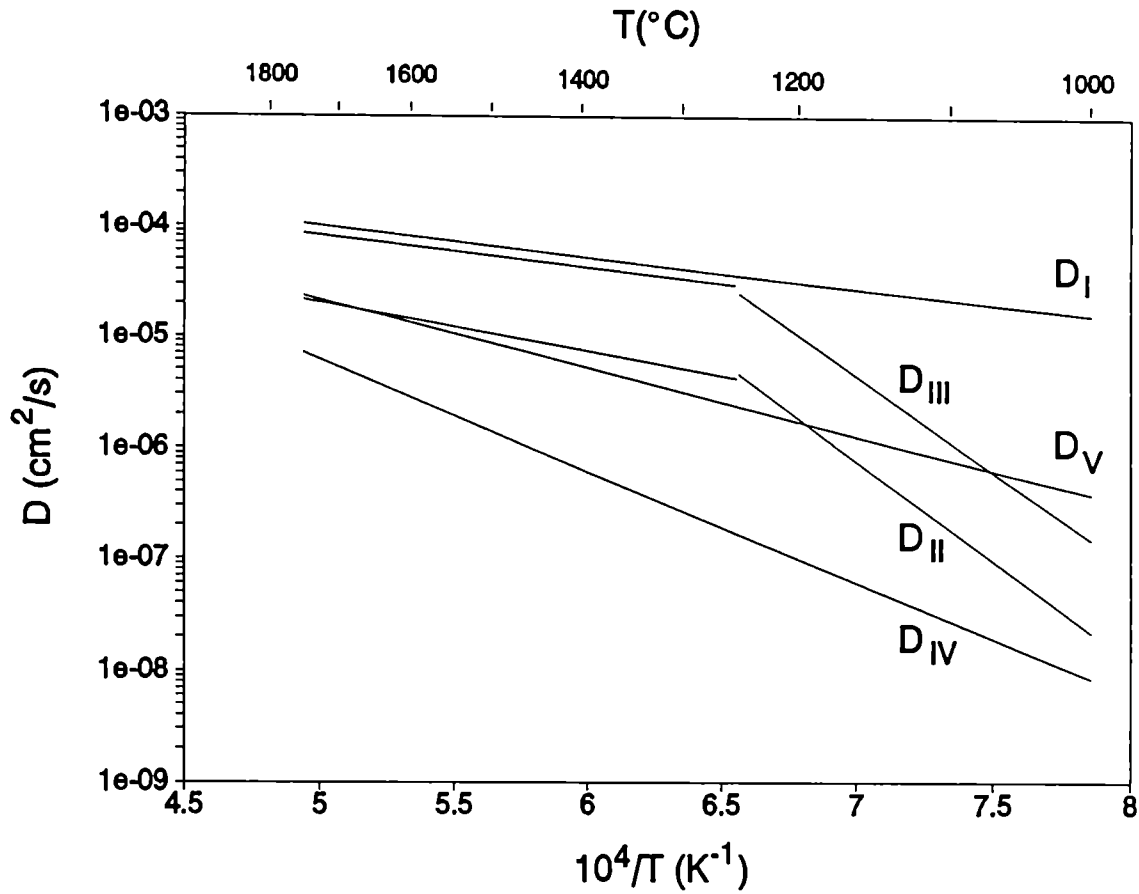


Figura (2.16) Coeficientes de difusión de O en las cinco fases del sistema UO_2/Zry .

una fase líquida. La energía de activación es, sin embargo, superior a la de D_{III} lo que indica que la difusión se produce también a través de los granos sólidos y que D_{II} tiene el significado de un coeficiente efectivo de difusión.

En resumen, el procedimiento de cálculo fue el siguiente. Partiendo de los resultados experimentales para los espesores de las diversas fases medidos a distintas temperaturas y distintos tiempos de recocido, se determinaron por cuadrados mínimos las expresiones (2.45) para las constantes parabólicas. Con ellas se obtuvieron las constantes γ_1 a γ_4 que fueron introducidas en las ecuaciones (2.40)-(2.43). También se introdujeron el coeficiente

de difusión de oxígeno en la fase β y los valores de las concentraciones en los contornos c_0 a c_9 , algunas de las cuales se conocían previamente y las restantes se obtuvieron por sucesivos ajustes. Al resolver esas ecuaciones se encontraron los valores de los coeficientes de difusión de oxígeno D_I a D_{IV} a diversas temperaturas, a partir de los cuales se encontraron sus expresiones en función de la temperatura.

Para verificar los resultados se resolvió el problema inverso, es decir, en el sistema de ecuaciones (2.40)-(2.43) se introdujeron como datos las expresiones para las concentraciones c_0 a c_9 y los ajustes por cuadrados mínimos de los coeficientes de difusión de oxígeno D_I a D_V y se calcularon los valores de γ_1 , γ_2 , γ_3 y γ_4 . Con ellos se determinaron K_a , K_b y K_c por medio de

$$\begin{aligned}K'_a &= 4 D_V (\gamma_2 - \gamma_1)^2 \\K'_b &= 4 D_V (\gamma_3 - \gamma_1)^2 \\K'_c &= 4 D_V (\gamma_4 - \gamma_1)^2\end{aligned}$$

y se compararon con los valores experimentales, como se muestra en la Figura (2.17) donde se observa que el acuerdo es razonablemente bueno, con lo que concluimos que las expresiones para los coeficientes de difusión y las concentraciones de oxígeno en las interfases son adecuadas para describir este sistema.

Según la descripción dada en la sección 1.2.2, en la interacción entre UO_2 y Zry se produce una disminución en el diámetro de las muestras. Esto indica que se produce una traslación de la red de Zr que se desplaza hacia el centro de la probeta. Si bien no conocemos la densidad de la aleación (U,Zr), ésta es seguramente más alta que la de α -Zr por lo cual requiere para formarse del aporte de materia de las regiones adyacentes. Las fases α y β más externas que la fase (U,Zr) se desplazan hacia adentro. No así las fases más internas que el (U,Zr).

Una mejor aproximación al problema consistiría en incluir un término convectivo en las ecuaciones de difusión en las fases α y β del exterior pero, debido a que la complejidad del cálculo analítico aumentaría considerablemente, preferimos no incluir dicho término. En cambio, en el cálculo numérico que se desarrollará en el Capítulo 3 sí se lo tendrá en cuenta.

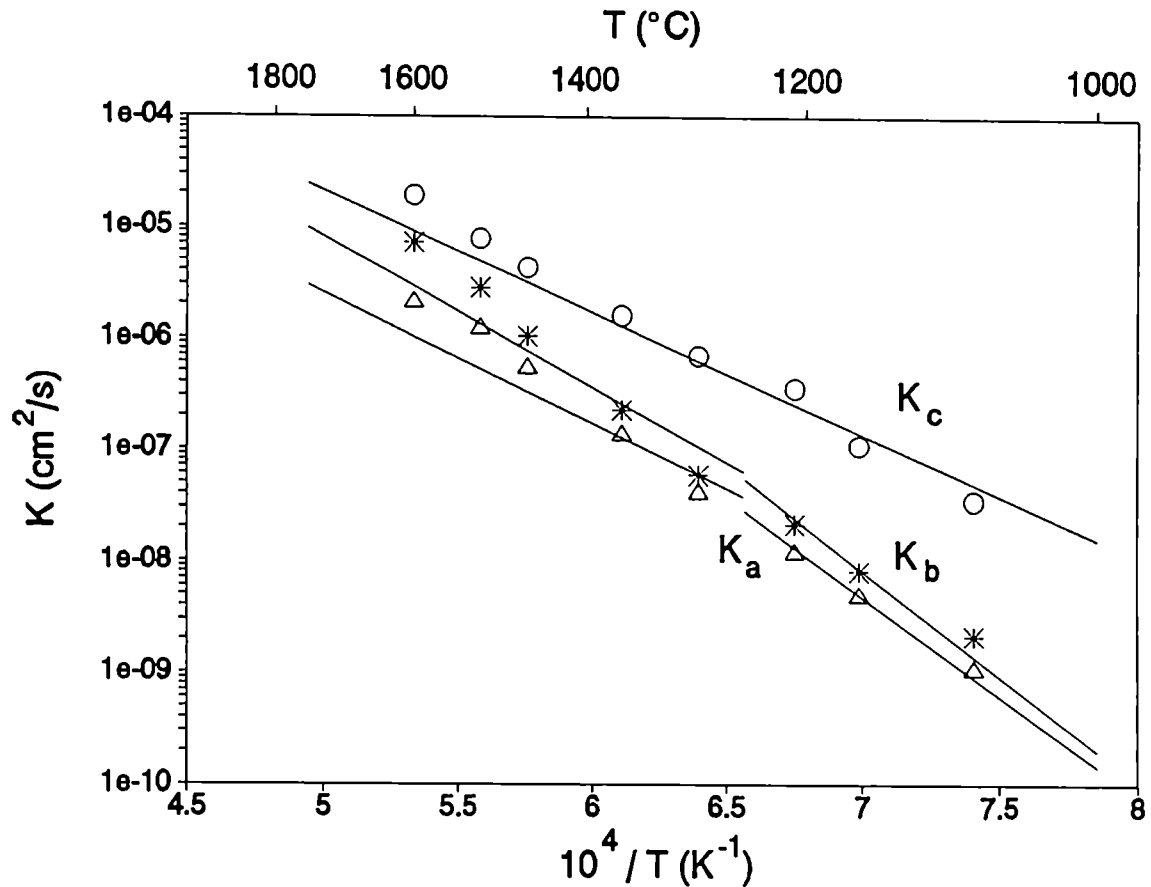


Figura (2.17) Comparación entre los valores experimentales y los calculados de las constantes parabólicas de la interacción entre UO_2 y Zry.

2.5 Aplicación a la interacción de Zry con UO_2 y vapor de H_2O

Cuando se produce la oxidación simultánea del Zry por captura de O desde el UO_2 y desde el vapor de agua externo, se genera un conjunto de fases que resume a los sistemas tratados en las secciones 2.3 y 2.4. El sistema formado, que inicialmente tiene siete fases, se muestra en forma esquemática en la Figura (1.12).

Las observaciones experimentales indican que las interfases

se mueven siguiendo leyes parabólicas, como queda evidenciado en el ejemplo de la Figura (2.18). Esta situación se mantiene en tanto las oxidaciones en una y otra cara de la vaina de Zry puedan seguir siendo tratadas en forma independiente una de la otra, es decir mientras se las pueda considerar como dos problemas semiinfinitos.

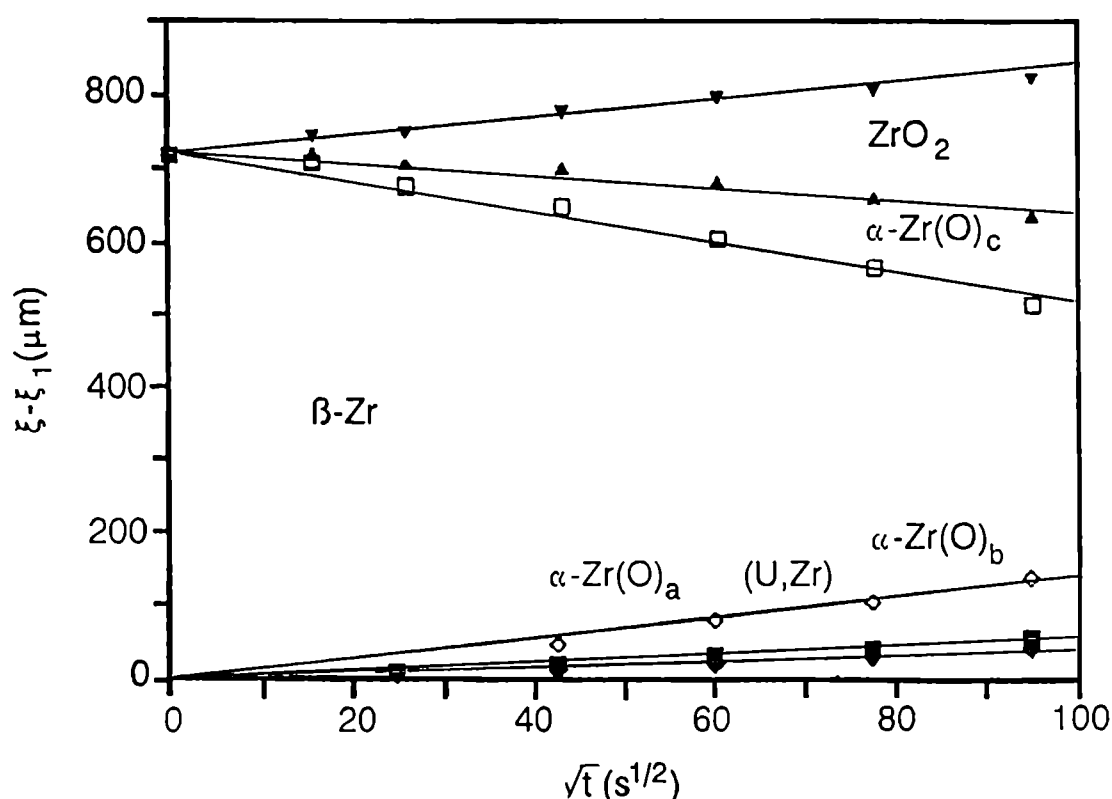


Figura (2.18) Distancias entre las interfases del sistema $\text{UO}_2/\text{Zry}/\text{H}_2\text{O}$ (ξ) y la interfase con el UO_2 sin reaccionar (ξ_1), medidas a 1020°C y 40 bar [Hof88].

Desde el punto de vista matemático, se debe construir una solución que incluya los dos efectos. Si se piensa en los primeros instantes de la interacción, ambas reacciones químicas no influyen entre sí y la solución del problema completo se obtiene simplemente yuxtaponiendo las soluciones de cada problema por se-

parado. Bajo estas condiciones, el único aspecto común a ambos problemas es el movimiento rígido de la red de Zr que experimentan las fases que se encuentran por fuera de la fase (U,Zr). La oxidación externa debe tratarse como en la sección 2.2, salvo que el origen de coordenadas debe ser modificado para hacerlo consistente con el problema de la oxidación interna.

Si bien el problema tiene simetría de revolución, acá usamos como aproximación, al igual que en las secciones precedentes, coordenadas cartesianas unidimensionales porque se simplifica la resolución del problema y el error que se introduce es poco significativo. Esto se debe a que los radios de las distintas interfases son muy grandes en comparación con los espesores de las fases. La vaina de Zry tiene un radio mínimo (interno) de $4650 \mu\text{m}$ y un radio máximo (externo) de $5375 \mu\text{m}$. Las siete fases se desarrollan básicamente dentro del espesor de la pared pero la mayor parte está ocupado por la fase β , de modo que cada fase tiene un espesor de algunos micrones, como se ve en la Figura (2.18). En la fase β , que tiene un espesor no despreciable frente al de la pared, la concentración cae a c_0 en una distancia pequeña a partir de las interfases, de modo que también en esta fase es válida la misma aproximación.

Designamos con v_{Zry} a la velocidad de desplazamiento de la red de Zr hacia el centro ($v_{Zry} < 0$). Están animadas de esta velocidad las fases $\alpha\text{-Zr(O)}_b$, $\beta\text{-Zr}$, $\alpha\text{-Zr(O)}_c$ y ZrO_2 cuya distribución es la que se muestra en la Figura (1.9). La última de estas fases tiene superpuesta además la velocidad de traslación debida a la expansión que se produce al formarse el óxido, v_{exp} , que tiende a desplazar al óxido hacia afuera ($v_{exp} > 0$).

Manteniendo la hipótesis de la difusión de oxígeno como mecanismo controlador del proceso, formulamos la ecuación de difusión en cada fase como

$$D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - v_j \frac{\partial C_j}{\partial x} = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad \text{con } j = I, II, \dots, VII$$

en la que

$$v_j = \begin{cases} 0 & \text{para } j = I, II, III \\ v_{zry} & \text{para } j = IV, V, VI \\ v_{zry} + v_{exp} & \text{para } j = VII \end{cases}$$

Por tratarse de un problema parabólico, las velocidades deben ser proporcionales a $t^{-1/2}$, es decir, $v_{zry} = -k_1/\sqrt{t}$ y $v_{exp} = k_2/\sqrt{t}$ con $k_1, k_2 > 0$.

A fin de evitar la reiteración de ecuaciones similares entre sí, daremos una expresión general para la solución, válida en todas las fases excepto la V (fase β). Para esto resulta ventajoso utilizar una notación diferente para las concentraciones en los contornos. En lo que sigue indicaremos con c_j^A y c_j^B a las concentraciones en los extremos izquierdo y derecho respectivamente de la j -ésima fase. Así,

$$C_j(x, t) = c_j^A - (c_j^A - c_j^B) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x-x_0-2v_j t}{2\sqrt{D_j t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\gamma_{j-1}\phi_j - v_j \sqrt{\frac{t}{D_j}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\gamma_j\phi_j - v_j \sqrt{\frac{t}{D_j}}\right) - \operatorname{erf}\left(\gamma_{j-1}\phi_j - v_j \sqrt{\frac{t}{D_j}}\right)} \quad \text{para } \xi_{j-1} < x < \xi_j$$

(2.46)

con

$$\gamma_j = \frac{\xi_j - x_0}{2\sqrt{D_v t}} \quad \text{y} \quad \phi_j = \sqrt{\frac{D_v}{D_j}}$$

donde x_0 es la posición inicial de las interfases ξ_{j-1} y ξ_j . En la Figura (2.19) se muestra en forma cualitativa la distribución de oxígeno en el sistema. Para las fases de la izquierda de esa figura es $x_0 = 0$ y para las de la derecha es $x_0 = w$ que representa el espesor inicial de la pared del tubo. Así, en todas las fases $(x-x_0)/2\sqrt{D_j t}$ es un cociente indeterminado del tipo $0/0$ en $t=0$, cuyo límite es una constante $(\gamma_j\phi_j)$, por ser éste un problema parabólico, como lo requieren las condiciones iniciales.

La fase V (β -Zry(0)) requiere de un tratamiento particular. Si bien las concentraciones en sus dos extremos son iguales, el perfil cae a c_0 a distancias relativamente cortas de cada frontera de la fase y tiene la misma forma que en una probeta semi-

infinita. Podemos considerar que la coordenada $x=w/2$ medida a partir del radio interno del tubo es equivalente a ∞ para el problema de la interacción interna y a $-\infty$ para la externa. Tenemos entonces

$$C_V = C_0 + (C_V^A - C_0) \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x - 2v_V t}{2\sqrt{D_V t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\gamma_4 - v_V \sqrt{\frac{t}{D_V}}\right)} \quad \text{para } \xi_4 \leq x < \frac{w}{2}$$

$$C_V = C_0 + (C_V^B - C_0) \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{2v_V t - x}{2\sqrt{D_V t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(v_V \sqrt{\frac{t}{D_V}} - \gamma_5\right)} \quad \text{para } \frac{w}{2} \leq x < \xi_5$$

Se puede comprobar que la expresión (2.46) coincide con (2.33)-(2.37) para la interacción UO_2/Zry y con (2.16)-(2.18) para la interacción $\text{Zry}/\text{H}_2\text{O}$.

Para comparar la ecuación para C_I que resulta de (2.46) con (2.33) hay que tener presente que el contorno izquierdo se encuentra en $-\infty$ y, por lo tanto $\gamma_0 = -\infty$. De acuerdo con el Apéndice 2, $\operatorname{erf}(-\infty) = -1$. Para la fase IV se debe recordar que la ecuación (2.36) fue deducida para fases en reposo en tanto que en (2.46) está incluido el movimiento de la red. La coordenada x de (2.36) se debe reemplazar por $x - x_r$ donde x_r es una coordenada de referencia que está animada de velocidad v_{IV} . Dado que esta velocidad es proporcional a $t^{-1/2}$, resulta que x_r es proporcional a $t^{1/2}$ y se relaciona con v_{IV} en la forma $x_r = 2v_{IV}t$. Por lo tanto, x se transforma en $x - 2v_{IV}t$ y ξ_j en $\xi_j - 2v_{IV}t$, con lo que la analogía es completa. El mismo argumento se aplica a la fase V. En cambio, la comparación entre las expresiones para las fases II y III es inmediata ya que la velocidad v_j es nula.

En las fases de la derecha, para lograr el acuerdo entre (2.46) y (2.16)-(2.18) hay que tener en cuenta que C_{VI}^A se debe reemplazar por c_4 , C_{VI}^B por c_3 , C_{VII}^A por c_2 y C_{VII}^B por c_1 . Además hay que hacer el cambio de origen de coordenadas ya que las ecuaciones (2.16)-(2.18) están referidas a la superficie original gas/metal, que en el problema actual se desplaza con velocidad

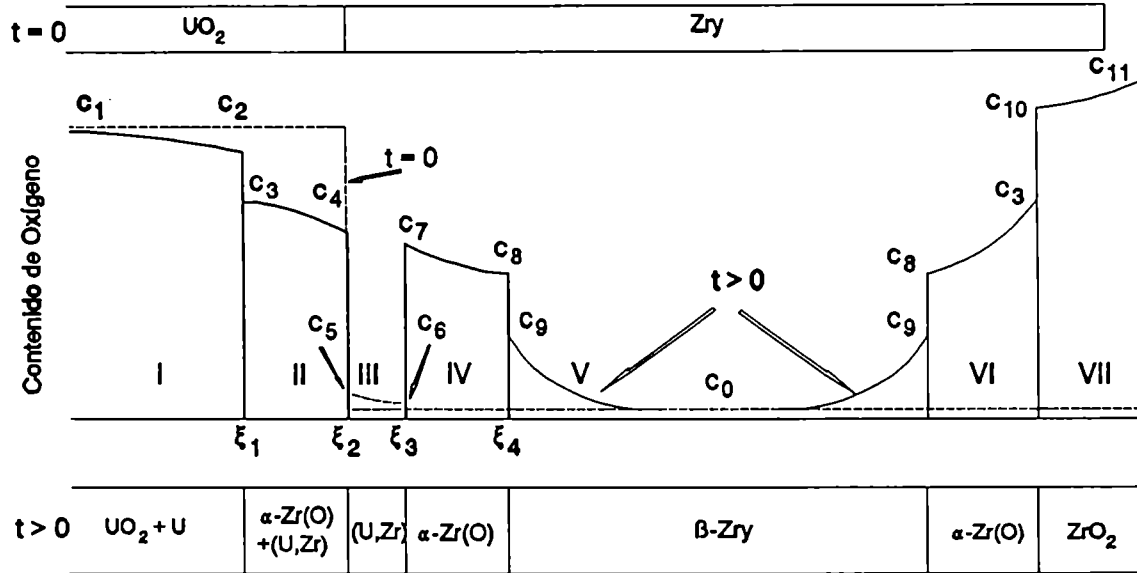


Figura (2.19) Esquema de la distribución de oxígeno en el sistema que resulta de la interacción entre UO₂, Zry y H₂O.

$v_{Zry} = -k_1/\sqrt{t}$. La coordenada x (y las posiciones de las interfases ξ) de la ecuación (2.46) y la del problema anterior, que designamos ahora x' , están relacionadas por $x' = a - x$, en la que a representa la posición de la superficie original gas/metal y responde a la ecuación $a = w + 2v_{Zry}t$. Así, en la fase VI, el argumento de la función error $(x - w - 2v_{Zry}t)/2\sqrt{D_{VI}t}$ se convierte en $-x'/2\sqrt{D_{VI}t}$, mientras $\gamma_5\phi_{VI} - v_{Zry}\sqrt{t/D_{VI}}$ se transforma en $-\xi'_2/2\sqrt{D_{VI}t}$ y $\gamma_6\phi_{VI} - v_{Zry}\sqrt{t/D_{VI}}$ en $-\xi'_1/2\sqrt{D_{VI}t}$, con lo que se recupera la expresión (2.17) después de haber sumado y restado c_{VI}^B .

Para hacer el mismo análisis en la fase VII recurrimos al esquema de la Figura (2.20). En el instante t la interfase gas/metal se encuentra en ξ_7 , que en el viejo sistema de coordenadas

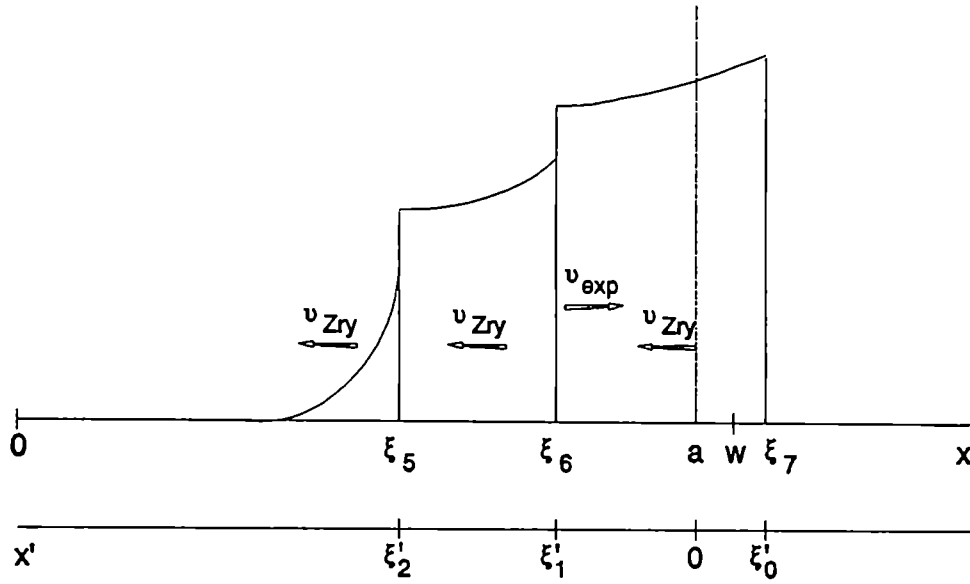


Figura (2.20) Esquema de las posiciones de las interfases en los dos sistemas de coordenadas.

lo indicamos con ξ'_0 . Ambas están relacionadas por $-\xi'_0 = \xi_7 - w - 2v_{Zry}t$. Debido a la expansión de óxido, $\xi_7 - \xi_6 = f(a - \xi_6)$ de donde $-\xi'_0 = (f-1)(2v_{Zry}t - 2\gamma_6\sqrt{D_V t})$. La velocidad de expansión se calcula como $v_{exp} = d(\xi_7 - a)/dt = (f-1) d(a - \xi_6)/dt = (f-1) d(-2k_1\sqrt{t} - 2\gamma_6\sqrt{D_V t}) = (f-1)(v_{Zry} - \gamma_6\sqrt{D_V}/\sqrt{t})$ y por lo tanto $-\xi'_0 = 2v_{exp}t$. El término que depende de x en C_{VII} se transforma como $x - w - 2v_{VII}t = x - w - 2v_{Zry}t - 2v_{exp}t = -x' + \xi'_0$ que coincide con el término correspondiente de (2.16). El argumento de la función error del primer término del denominador de (2.46) se anula porque la interfase $\xi_7 = 2\gamma_7\sqrt{D_V t} + w$, en la que no se produce reacción química alguna, se desplaza con velocidad v_{VII} , la misma con que lo hace toda la fase y por lo tanto $v_{VII} = d\xi_7/dt = \gamma_7\sqrt{D_V}/\sqrt{t} = \gamma_7\phi_{VII}\sqrt{D_{VII}}/\sqrt{t}$. En cuanto al otro término del denominador, tenemos que $\gamma_6\phi_{VII} - v_{VII}\sqrt{t}/\sqrt{D_{VII}} = (\xi_6 - w - 2v_{Zry}t - 2v_{exp}t)/2\sqrt{D_{VII}t} = (-\xi'_1 + \xi'_0)/2\sqrt{D_{VII}t}$ que coincide con el denominador de (2.16).

Los coeficientes de difusión de oxígeno y las concentraciones en las interfases calculados en la sección 2.4 se usaron en este problema para representar a las fases I a V. Para las fases VI (α -Zr(O)_c) y VII (ZrO₂) se usaron los datos presentados en la sección 2.3. El ámbito de validez de las ecuaciones (2.32) se extrapoló para temperaturas superiores a 1500°C. Esto significa que no se ha considerado el cambio de fase de tetragonal a cúbico que se produce en el óxido a 1525°C [Abr86]. Este cambio de fase tiene un efecto sobre la constante parabólica de crecimiento del óxido [Pra86] y debería verse reflejado en el coeficiente de difusión de oxígeno en el óxido.

2.6 Aplicación a la interacción entre Inconel y Zry

En el Capítulo 1 se describieron algunas interacciones que dan lugar a la formación de fases líquidas. Una de ellas es la que se produce entre el Inconel de las grillas espaciadoras en los reactores tipo PWR y el Zircaloy de las vainas de los elementos combustibles. Los resultados de los experimentos realizados para estudiar esta interacción muestran que ésta obedece leyes parabólicas [Hof90B]. Para analizar la influencia del estado de oxidación del Zry previo a su reacción con el Inconel, se hicieron dos series de experimentos, con y sin una capa inicial de ZrO₂. La diferencia fundamental entre ambas reside en el retardo en la iniciación de la reacción entre Inconel y Zry cuando el Zry está preoxidado.

Para los experimentos, realizados en condiciones isotérmicas, se utilizaron cápsulas cilíndricas de Zry en las que se introdujeron barras de Inconel 718. La composición del material usado es 54wt%Ni, 18wt%Cr, 18wt%Fe, 2.9wt%Mo y el restante 7.1wt% distribuido entre Nb, Ti, Al, Cu y C [Met83]). El diámetro interno de las cápsulas es prácticamente igual al externo de las barras para garantizar el buen contacto entre ambas especies. El conjunto se selló en atmósfera inerte con un tapón cónico como se muestra en la Figura (1.1).

Los ensayos se realizaron en un horno con flujo de argón a

temperaturas entre 1000 y 1200°C para las muestras no oxidadas y entre 1000 y 1400°C para las oxidadas, con recocidos de a lo sumo 60 minutos. El tiempo y la temperatura máximos están limitados por la degradación de las muestras debida a la formación de fase líquida seguida de una rápida y completa licuefacción de los crisoles. A modo de ejemplo digamos que a temperaturas levemente superiores a las de los experimentos, de alrededor de 1250°C para muestras sin oxidación previa, los crisoles de Zry se licuan completamente al cabo de menos de 5 minutos.

Después de los recocidos, las muestras fueron cortadas y examinadas metalográficamente en microscopio óptico. En la Figura (2.21) se muestran algunas secciones transversales de probetas tratadas a 1000, 1100, 1150 y 1200°C durante diferentes tiempos. Es clara la influencia de la capa de óxido que retarda y reduce la interacción química pero no puede impedirla.

En muestras preoxidadas la capa de óxido se disuelve total o parcialmente durante un período de incubación que depende de la temperatura. El Inconel no interactúa con el Zry si hay una capa de ZrO_2 ; cuanto mayor es su espesor, más tarde comienza la interacción. Esta se inicia tan pronto la capa de óxido se haya disuelto o bien cuando hayan aparecido caminos de difusión por corto circuito a través de la capa de óxido que permitan que el Zr y el Ni alcancen la superficie opuesta de la capa. Este último es seguramente el mecanismo que opera en aquellos casos en que se ha observado la formación de capas líquidas a ambos lados de la capa de óxido parcialmente disuelta. Se explica así que el tiempo de incubación resulte menor que el esperado para la disolución de la capa de óxido.

En general, la velocidad de avance de la reacción es menor para las muestras previamente oxidadas. Esto sugiere que el oxígeno disuelto en la red del Zr dificulta los procesos de difusión y de disolución de los elementos metálicos presentes. La fusión de los componentes se produce a temperaturas mayores, que puede llegar hasta 1400°C para capas de óxido de 100 μm .

Para hacer un estudio riguroso de esta interacción sería de utilidad contar con el diagrama de equilibrio pseudobinario Zry/Inconel. Desafortunadamente, no es posible encontrar este diagra-

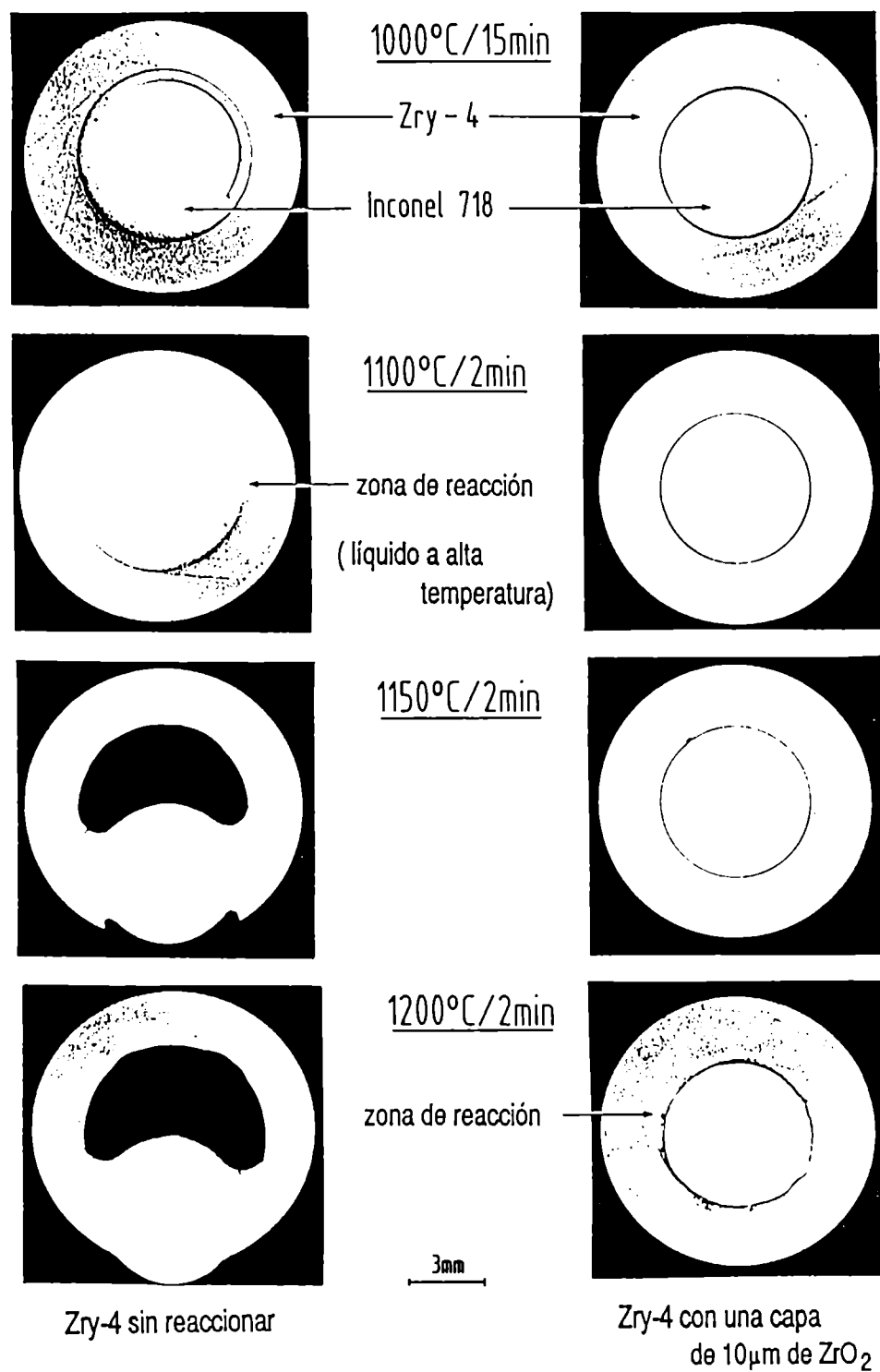


Figura (2.21) Resultado de la interacción química Zry/Inconel. La presencia de una capa inicial de ZrO₂ retarda el comienzo de la reacción [Gar92].

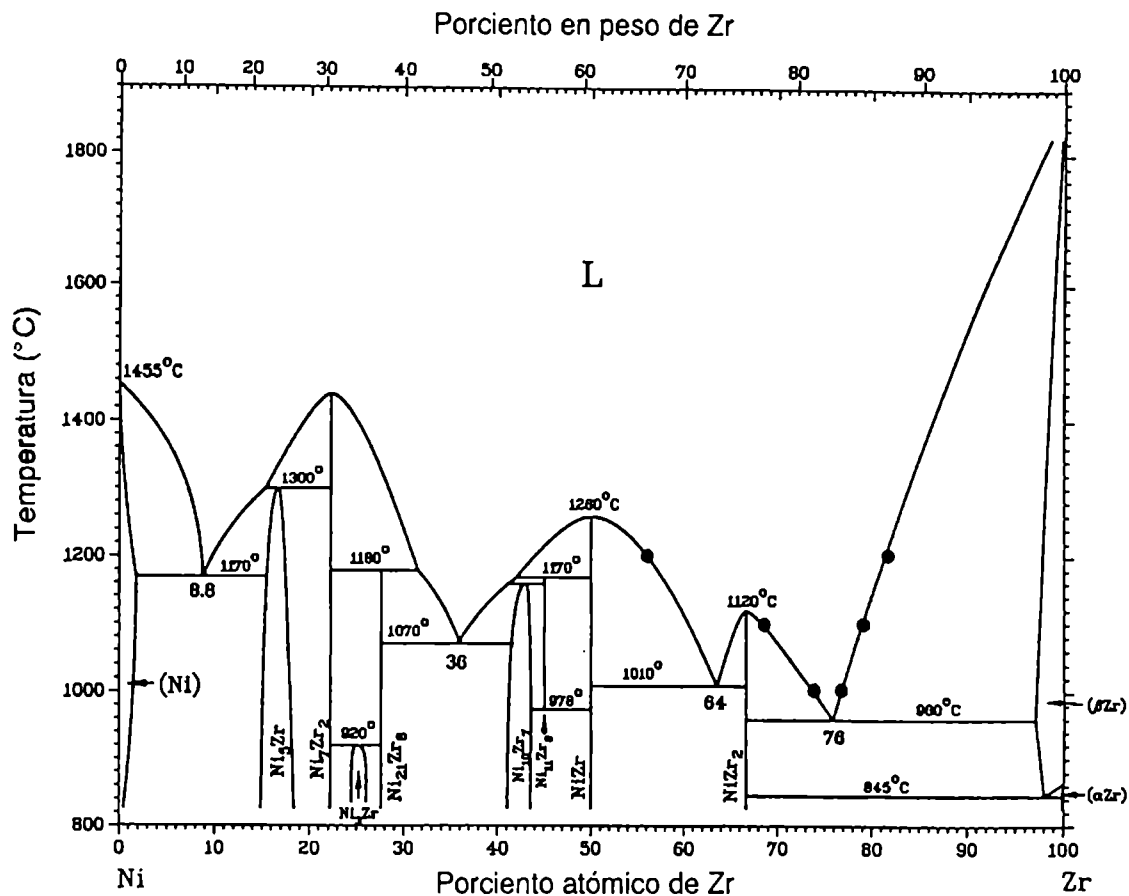


Figura (2.22) Diagrama de equilibrio Zr/Ni [Nas84]

ma en la literatura, de manera que hemos optado por hacer una descripción cualitativa aproximada, suponiendo que el diagrama de equilibrio Zr/Ni se asemeja al diagrama pseudobinario desconocido. Desde el punto de vista del Zry, su reemplazo por Zr es razonable ya que esta aleación está formada por un 98wt% de Zr. En cambio, en el caso del Inconel, su contenido de Ni es de sólo 54wt%. Sin embargo, los otros aleantes importantes, Cr y Fe, presentan con el Zr diagramas de equilibrio similares al del Ni en la zona rica en Zr. En los tres casos aparecen eutécticos para una composición de alrededor de 84wt%Zr, pero para temperaturas diferentes que van desde 928°C y 83.6wt%Zr para Zr/Fe [Ari88], pasando por 960°C y 84wt%Zr para Zr/Ni [Nas84] hasta 1332°C y

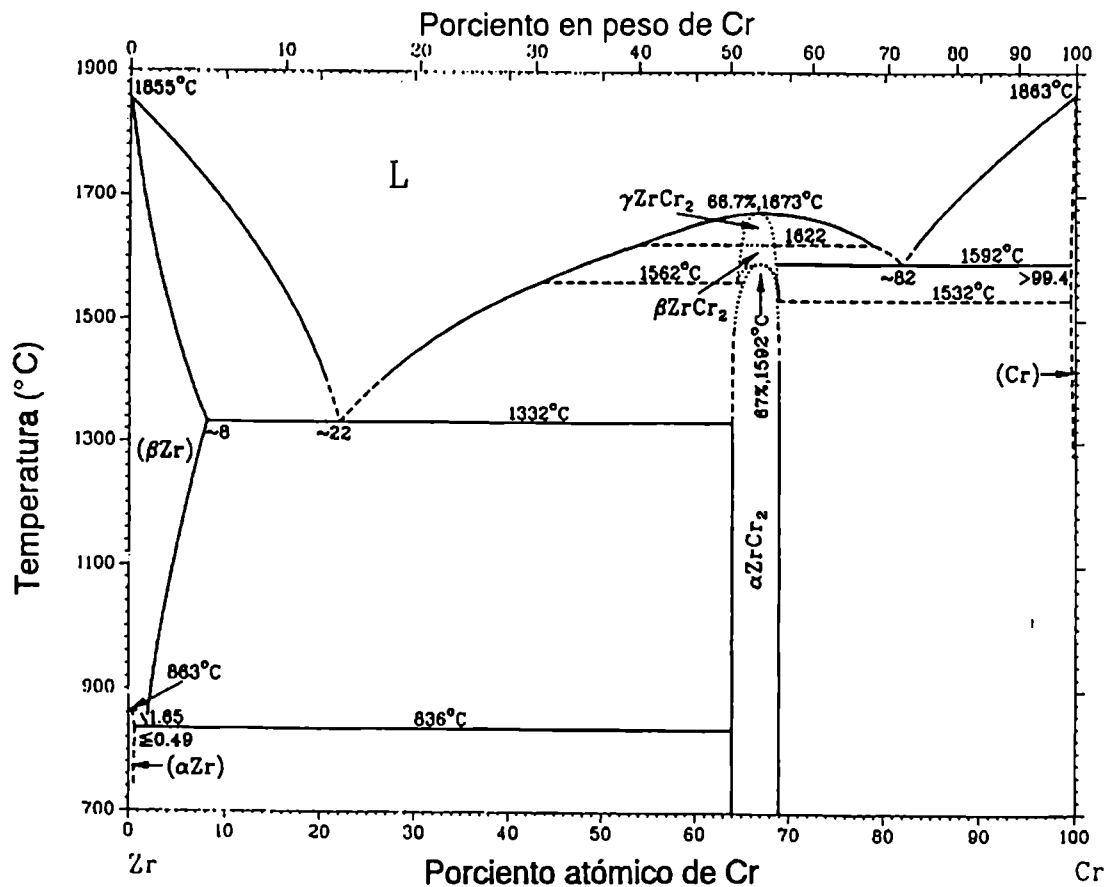


Figura (2.23) Diagrama de equilibrio Zr/Cr [Ari86].

85.7wt%Zr para Zr/Cr [Ari86], como puede verse en las Figuras (2.22), (2.23) y (2.24). El Mo, que aparece como un componente minoritario, presenta también un eutéctico con el Zr pero a una composición distinta (50.7wt%Zr) y a temperatura más alta (1550°C) [Kub76]. Es razonable suponer que el eutéctico Zry/Inconel aparece a una temperatura intermedia entre las de los eutécticos binarios. Aún a la menor de las temperaturas utilizadas en los recocidos de los experimentos se ha encontrado que los productos de la reacción son líquidos a alta temperatura.

Del diagrama Zr/Ni (Figura (2.22)) surge que a temperaturas superiores a 960°C a la que se forma el eutéctico, y contenido de Ni superior a 3wt%Ni, el sistema queda representado por un

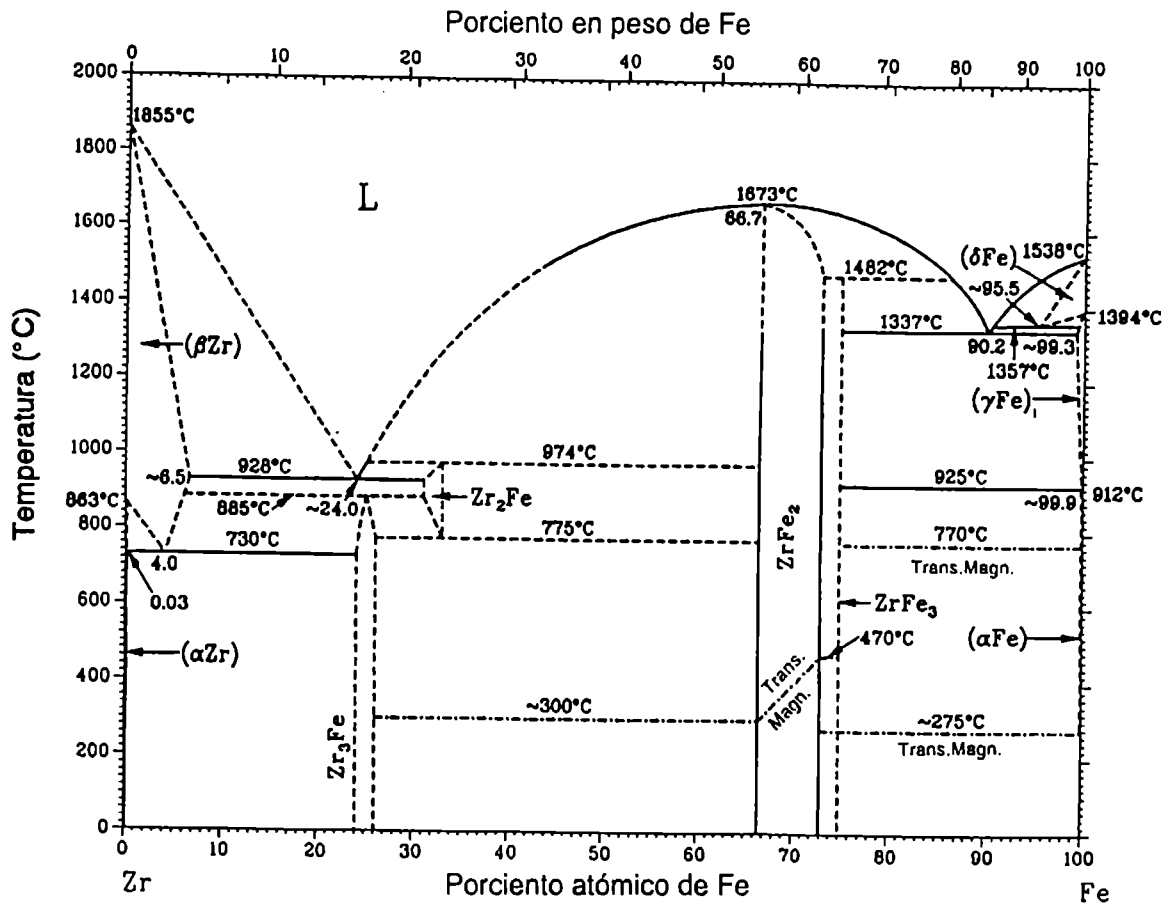


Figura (2.24) Diagrama de equilibrio Zr/Fe [Ari88].

punto del campo bifásico y se descompone en dos fases. Una de ellas es β -Zr sólido y la otra es una fase líquida cuya composición a la temperatura del eutéctico es 76at%Zr, 24at%Ni de manera que basta con pequeñas cantidades de Ni para licuar cantidades significativas de Zr.

Los productos líquidos de la reacción escurren y se reubican cuando se produce la falla mecánica de los crisoles de Zry; se forman así los huecos que se ven en la Figura (2.21).

Para determinar la cinética de la reacción se midió la máxima disminución del espesor de la pared de Zry y del radio de la barra de Inconel en función del tiempo y la temperatura. Los resultados para las probetas sin oxidación previa se muestran en

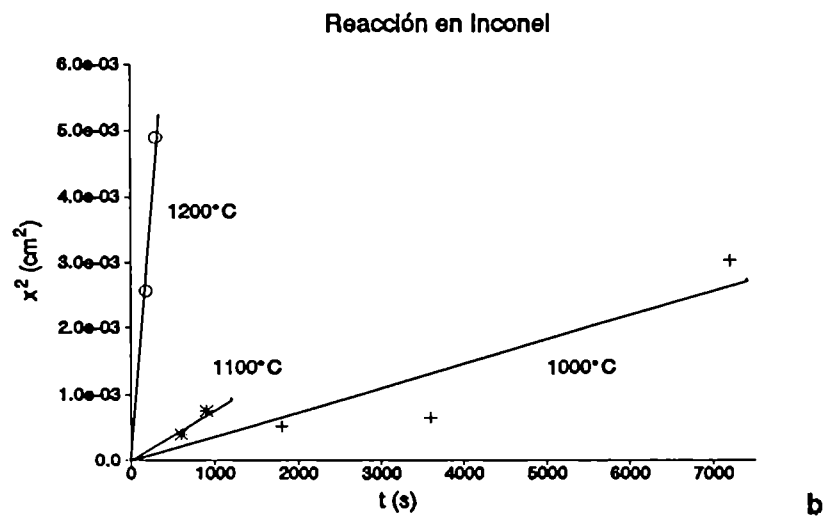
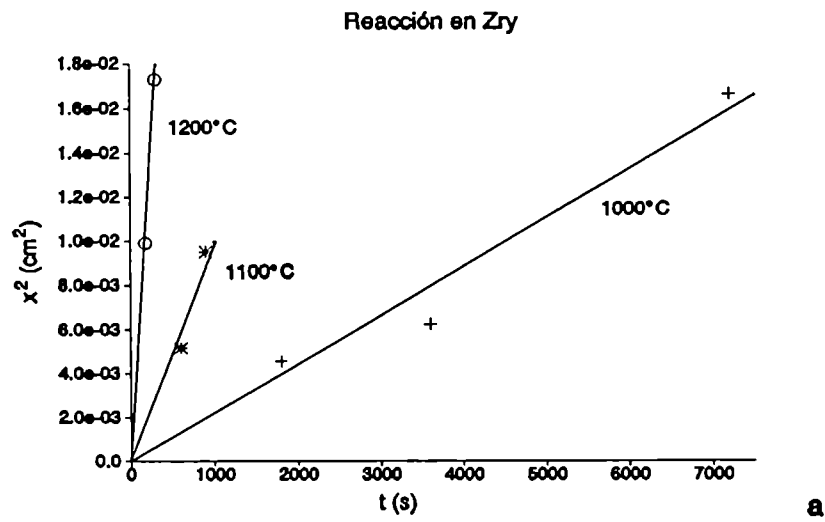


Figura (2.25). a Espesor atacado de Zry en función del tiempo para diferentes temperaturas. b Idem para el espesor atacado de Inconel.

la Figura (2.25). Las rectas fueron determinadas por cuadrados mínimos e indican que la cinética es parabólica, lo que es consecuencia de que el fenómeno está controlado por difusión. Las correspondientes constantes parabólicas se expresan en función de la temperatura como

$$K^{Zry} = 46364 \exp(-252312/RT)$$

$$K^{Inconel} = 166127 \exp(-288100/RT)$$

donde la constante R es 8.314 J/mol K , K^{Zry} y $K^{Inconel}$ se expresan en cm^2/s y T en K .

En la Figura (2.26) se representan ambas constantes parabólicas. Las ecuaciones pueden extrapolarse hacia las bajas temperaturas pero no hacia las altas debido a la licuefacción de los componentes.

El modelo de difusión que hemos elaborado permite describir cualquier interacción química entre materiales sólidos que dé por resultado la formación de fases líquidas. Se basa en constantes físicas como coeficientes de difusión y concentraciones de equilibrio en las interfases. El comportamiento químico de los espaciadores de Inconel en contacto con los tubos de Zry de los elementos combustibles y de los tubos guía de las barras de control surge como un ejemplo. A diferencia de los problemas resueltos en las secciones precedentes, en este caso consideramos la difusión simultánea de dos componentes.

En [Gar92] se presenta una descripción de los dos problemas, con y sin óxido inicial pero aquí se mostrará sólo el aspecto del mismo que se refiere a la interacción en ausencia de capa de óxido.

2.6.1 Modelo de la interacción sólido/sólido con formación de fase líquida

Se considera que el Inconel y el Zry están en buen contacto en $t=0$ y $x=0$. El eje x se elige perpendicular a la superficie de contacto inicial entre ambas especies. Si bien las muestras tie-

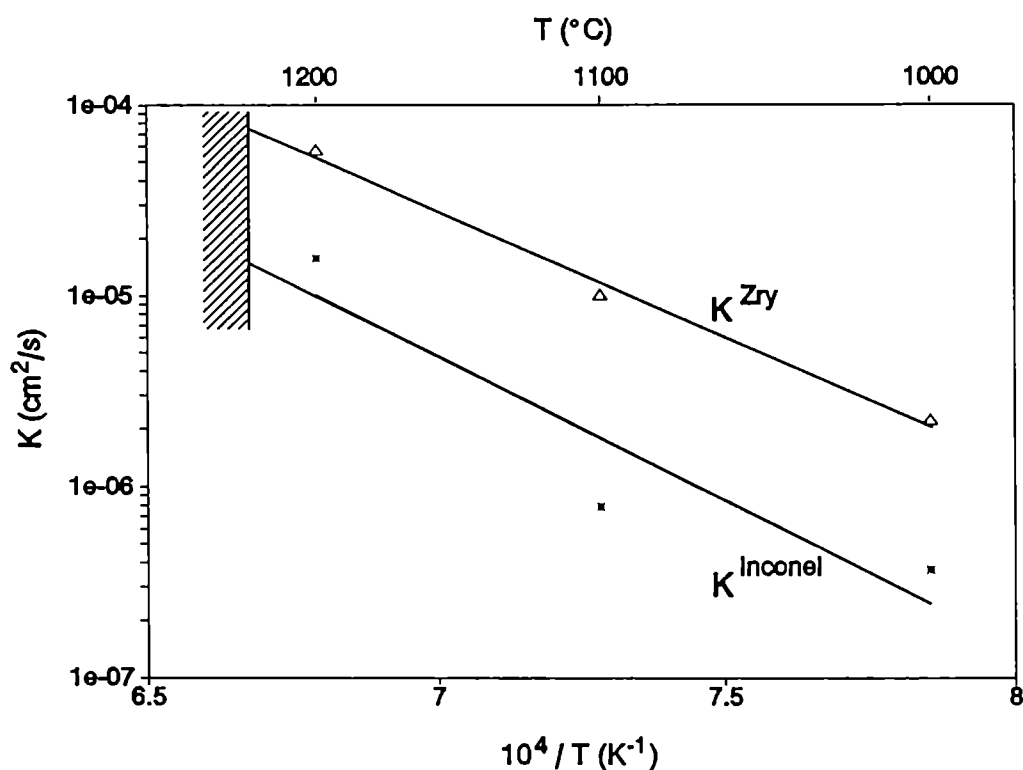


Figura (2.26) Gráfico de Arrhenius de las constantes parabólicas de la reacción Zry/Inconel.

nen simetría de revolución, se ha elegido por simplicidad un sistema cartesiano unidimensional como primera aproximación.

En la Figura (2.27) se representa en forma cualitativa al sistema después de algún tiempo de interacción durante el cual ha sido atacado un espesor x_1 de Inconel y un espesor x_2 de Zry. Estas son las distancias que se miden experimentalmente en función del tiempo y la temperatura. El líquido eutéctico está ubicado entre $-x_1$ y x_2 . La composición promedio del eutéctico es la correspondiente a los volúmenes involucrados, x_1S y x_2S , donde S es el área de contacto.

Como primera aproximación suponemos también que el volumen total de sólido atacado, $(x_1+x_2)S$, coincide con el del líquido eutéctico formado en la reacción. Se supone además que no se produce movimiento convectivo del líquido y que el único movimiento

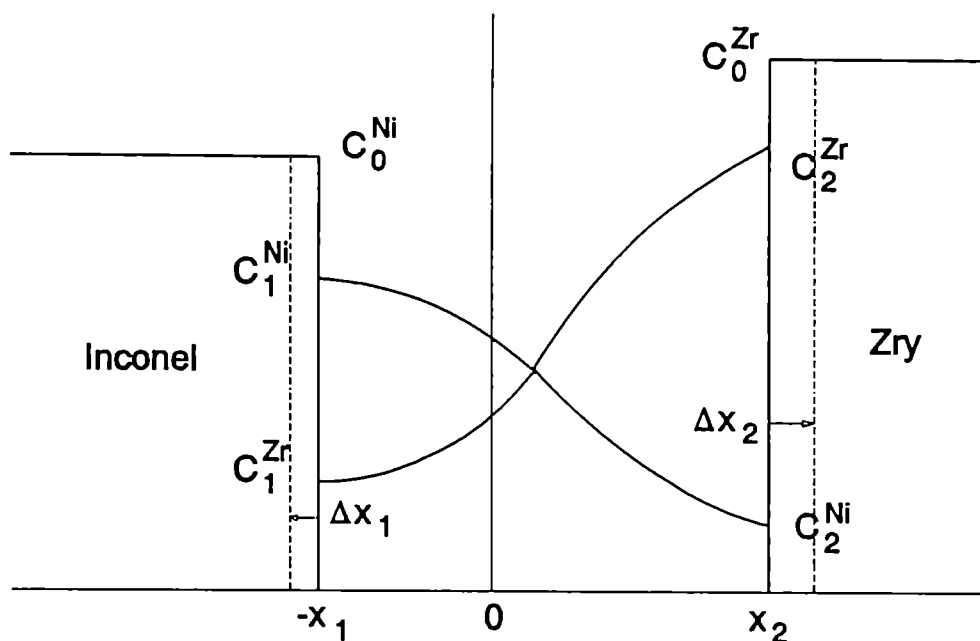


Figura (2.27) Esquema del perfil de concentración de Zr y de Ni en el eutéctico líquido.

es el que tiene lugar por difusión de los componentes principales del líquido; el Ni es transportado desde el Inconel hacia el Zry y el Zr desde el Zry hacia el Inconel. Se considera que ambos procesos de difusión son independientes entre sí. La segunda ley de Fick aplicada para el Zr y para el Ni se expresa como

$$\frac{\partial C^{Zr}}{\partial t} - D^{Zr} \frac{\partial^2 C^{Zr}}{\partial x^2} , \quad \frac{\partial C^{Ni}}{\partial t} - D^{Ni} \frac{\partial^2 C^{Ni}}{\partial x^2} \quad (2.47)$$

La difusión de Zr y de Ni en las fases sólidas no se tienen en cuenta porque sus respectivos coeficientes de difusión son muy pequeños comparados con los de la fase líquida. Por otra parte, su consideración requeriría de la introducción de concentraciones en los contornos y de coeficientes de difusión que no se conocen con precisión, por tratarse de sistemas de muchos componentes.

El modelo también considera que para producir la licuefac-

ción de un espesor Δx_2 de Zry es necesario que una cierta cantidad de Ni, $\Delta x_2 c_2^{Ni}$, se traslade por difusión desde el Inconel hasta el Zry en el intervalo Δt . Si c_1^{Ni} y c_2^{Ni} son las concentraciones máxima y mínima de Ni en el líquido (Figura (2.27)), la condición de Stefan en x_2 da

$$c_2^{Ni} \frac{dx_2}{dt} = \left[-D^{Ni} \frac{\partial C^{Ni}}{\partial x} \right]_{x=x_2} \quad (2.48)$$

En forma análoga para el Zr, tenemos

$$-c_1^{Zr} \frac{dx_1}{dt} = \left[-D^{Zr} \frac{\partial C^{Zr}}{\partial x} \right]_{x=-x_1} \quad (2.49)$$

A partir de los datos experimentales obtenemos

$$x_1 = \sqrt{K^{Inconel} t} \quad , \quad x_2 = \sqrt{K^{Zry} t} \quad (2.50)$$

de donde definimos

$$a = \frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{K^{Inconel}}{K^{Zry}}} \quad (2.51)$$

Las soluciones de las ecuaciones (2.47) tienen la forma

$$C^{Zr} = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr} t}} \right) \quad , \quad C^{Ni} = A' + B' \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Ni} t}} \right) \quad (2.52)$$

con las condiciones de contorno

$$C^{Zr}(-x_1, t) = c_1^{Zr} \quad , \quad C^{Ni}(-x_1, t) = c_1^{Ni}$$

$$C^{Zr}(x_2, t) = c_2^{Zr} \quad , \quad C^{Ni}(x_2, t) = c_2^{Ni}$$

Para que las soluciones de (2.52) sean válidas en todo instante definimos

$$\gamma_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D^{Zr} t}} \quad , \quad \gamma_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{D^{Zr} t}} \quad (2.53)$$

donde γ_1 y γ_2 son constantes positivas relacionadas a través de (2.51) como

$$\gamma_1 = a \gamma_2 \quad (2.54)$$

La concentración de Zr en el líquido es

$$C^{Zr} = C_1^{Zr} + \frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)} \left[\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr}t}}\right) \right] \quad (2.55)$$

y la del Ni es

$$C^{Ni} = C_1^{Ni} - \frac{C_1^{Ni} - C_2^{Ni}}{\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)} \left[\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Ni}t}}\right) \right] \quad (2.56)$$

donde

$$\phi = \sqrt{\frac{D^{Zr}}{D^{Ni}}}$$

Si calculamos el miembro derecho de (2.49) usando (2.55) y dx_1/dt usando (2.53), obtenemos

$$C_1^{Zr} a \gamma_2 = \frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{\text{erf}(a\gamma_2) + \text{erf}(\gamma_2)} \frac{\exp^{-(a\gamma_2)^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (2.57)$$

Si se conocen C_1^{Zr} y C_2^{Zr} , de esta ecuación se obtiene γ_2 . Luego, con (2.54) se calcula γ_1

Si ahora usamos (2.56) para calcular el miembro derecho de (2.48) y determinamos dx_2/dt con (2.53), obtenemos

$$C_2^{Ni} \gamma_2 \phi = \frac{C_1^{Ni} - C_2^{Ni}}{\text{erf}(a\gamma_2\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)} \frac{\exp^{-(\gamma_2\phi)^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (2.58)$$

Si se conocen C_1^{Ni} y C_2^{Ni} , de esta ecuación se obtiene ϕ . Por otra parte, de (2.53) y (2.50) resulta

$$4\gamma_2^2 D^{Zr} = K^{Zr\gamma} \quad (2.59)$$

De ésta se obtiene D^{Zr} y finalmente, con este valor y con el de ϕ se determina D^{Ni} .

2.6.2 Determinación de las concentraciones de Ni y Zr en los contornos del líquido.

El modelo que se acaba de describir requiere de la introducción de las concentraciones de Ni y Zr en el eutéctico a cada

temperatura. Para ello utilizamos el diagrama binario Zr/Ni, en la aproximación enunciada más arriba. En la Figura (2.22) se han marcado con círculos llenos en el diagrama las concentraciones usadas para 1000, 1100 y 1200°C.

Para determinar las concentraciones de Ni y Zr en cada punto del líquido y en las interfases, es necesario hacer ciertas consideraciones. El porcentaje en peso de Zry e Inconel en el líquido suman el 100%. Con w^{Zry} y w^{Inc} indicamos sus fracciones en peso

$$w^{Zry} + w^{Inconel} = 1 \quad (2.60)$$

De acuerdo con el contenido de Zr del Zry, podemos aproximar $w^{Zry} \approx w^{Zr}$. El caso del Inconel es diferente ya que el Ni representa el 54wt% y el restante 46wt% está formado por otros metales a los que hacemos referencia como "resto". A partir de (2.60) tenemos

$$w^{Zr} + w^{Ni} + w^{resto} = 1 \quad (2.61)$$

Las fracciones en peso están referidas a la masa total de líquido. Si, en cambio, las referimos a la masa formada por Zr y Ni, tenemos

$$(w^{Zr} + w^{Ni}) \left(1 + \frac{w^{resto}}{w^{Ni}} \cdot \frac{w^{Ni}}{w^{Zr} + w^{Ni}} \right) = 1 \quad (2.62)$$

La fracción $w^{resto}/w^{Ni} = 0.46/0.54$ está dada por la composición del Inconel y las fracciones

$$w', Ni = \frac{w^{Ni}}{w^{Ni} + w^{Zr}} \quad ; \quad w', Zr = 1 - w', Ni \quad (2.63)$$

representan la composición de Ni y Zr en el sistema binario. En (2.61) vemos que la cantidad

$$B = w^{Ni} + w^{Zr} \quad (2.64)$$

es menor que 1 y que depende, como w', Ni , de la abscisa x de cada punto. En particular, con (2.62) calculamos B_1 en $-x_1$ y B_2 en x_2

$$B_1 = \left[1 + \frac{0.46}{0.54} w', Ni_1 \right]^{-1} \quad ; \quad B_2 = \left[1 + \frac{0.46}{0.54} w', Ni_2 \right]^{-1} \quad (2.65)$$

Designamos con c_0^{Ni} y c_0^{Zr} a las concentraciones de Ni y Zr en

los sólidos Inconel y Zry sin reaccionar, respectivamente, medidos en g/cm³. Tenemos

$$c_0^{Ni} = 0.54 \delta^{Inconel} ; \quad c_0^{Zr} = \delta^{Zry} \quad (2.66)$$

donde $\delta^{Inconel} = 8.2 \text{ g/cm}^3$ y $\delta^{Zry} = 6.5 \text{ g/cm}^3$ representan las densidades de las aleaciones originales.

Las concentraciones de Ni y Zr en ambas interfases, c_1^{Ni} , c_2^{Ni} , c_1^{Zr} y c_2^{Zr} (Figura (2.27)) están relacionadas con la densidad del líquido y con las fracciones de Ni y Zr en el líquido por

$$\begin{aligned} c_1^{Ni} &= w_1^{Ni} \delta^{liq} ; & c_2^{Ni} &= w_2^{Ni} \delta^{liq} \\ c_1^{Zr} &= w_1^{Zr} \delta^{liq} ; & c_2^{Zr} &= w_2^{Zr} \delta^{liq} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Está implícita la suposición de que la densidad del líquido es independiente de x . Esta densidad se determina a partir de la condición de conservación de las masas de Ni y Zr. Los perfiles de concentración de Ni y Zr son funciones de x y de t pero, dado que su difusión en el líquido que es varios órdenes más rápida que en los sólidos, es razonable suponer que esos perfiles rápidamente se aproximan a una recta. Por lo tanto

$$\frac{1}{2} (c_1^{Ni} + c_2^{Ni}) (x_1 + x_2) = c_0^{Ni} x_1$$

$$\frac{1}{2} (c_1^{Zr} + c_2^{Zr}) (x_1 + x_2) = c_0^{Zr} x_2$$

Está implícita también la condición de conservación del volumen total. Esto significa que el volumen inicialmente ocupado por el Inconel y el Zircaloy, después de la reacción está ocupado por el líquido. En otras palabras, esto implica la suposición de que no se produce expansión debido a la formación del líquido a partir del sólido. Sumando obtenemos

$$\frac{1}{2} (x_1 + x_2) (c_1^{Ni} + c_2^{Ni} + c_1^{Zr} + c_2^{Zr}) = c_0^{Ni} x_1 + c_0^{Zr} x_2$$

De las ecuaciones (2.64) y (2.67) tenemos

$$c_1^{Ni} + c_1^{Zr} = B_1 \delta^{liq} ; \quad c_2^{Ni} + c_2^{Zr} = B_2 \delta^{liq}$$

de donde

$$\delta^{liq} = \frac{2}{B_1 + B_2} \left[c_0^{Ni} \left(\frac{a}{1+a} \right) + c_0^{Zr} \left(\frac{1}{1+a} \right) \right] \quad (2.68)$$

Para determinar las concentraciones de Ni y Zr en ambas interfases usando los valores leídos del diagrama binario Zr/Ni (w'^{Ni} y $w'^{Zr}=1-w'^{Ni}$), las ecuaciones (2.67) deben ser levemente modificadas, recordando las definiciones de w' y B dadas en (2.63) y (2.64)

$$\begin{aligned} c_1^{Ni} &= B_1 w'_1{}^{Ni} \delta^{liq} & ; & & c_2^{Ni} &= B_2 w'_2{}^{Ni} \delta^{liq} \\ c_1^{Zr} &= B_1 w'_1{}^{Zr} \delta^{liq} & ; & & c_2^{Zr} &= B_2 w'_2{}^{Zr} \delta^{liq} \end{aligned} \quad (2.69)$$

En resumen, a partir de los datos experimentales de las posiciones de las interfases, se determina el parámetro a para las temperaturas de los ensayos. Con el diagrama binario Zr/Ni y las ecuaciones (2.65) se calculan B_1 y B_2 . Estos valores junto con las densidades del Zry y el Inconel sólidos permiten calcular la densidad del líquido, δ^{liq} , con la ayuda de (2.66) y (2.68). Por medio de (2.69) se determinan las concentraciones de Ni y Zr en ambas interfases. El cálculo prosigue como se describió en la sección precedente y conduce a los valores de D^{Zr} y D^{Ni} . Una vez obtenidos para diferentes temperaturas, se busca el ajuste por cuadrados mínimos de las correspondientes rectas de Arrhenius, cuyas expresiones son

$$D^{Zr} = 9.716 \times 10^{-3} \exp(-71631/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.70)$$

$$D^{Ni} = 2.316 \times 10^{-2} \exp(-80316/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.71)$$

donde las energías de activación se miden en J/mol, la temperatura T en K y la constante R es 8.314 J/mol K. Vemos que las energías de activación y factores de frecuencia son los que se esperan para la difusión en líquidos: $D_0 \approx 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $Q \approx 9T_M \text{ cal/mol}$ ([Gjo72] y sección 2.3). A la temperatura de fusión T_M , medida en K se obtiene para el coeficiente de difusión un valor de $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ que es del mismo orden que los valores obtenidos para D^{Zr} y D^{Ni} con nuestro modelo.

Las expresiones para los coeficientes de difusión que hemos obtenido a partir de resultados de experimentos isotérmicos, con

la ayuda del modelo, podrán luego ser utilizados para interpretar resultados de experimentos realizados en condiciones de temperatura variable.

2.7 Aplicación a la interacción acero inoxidable/Zircaloy

Esta interacción, que puede producirse en los reactores tipo PWR entre las vainas de acero inoxidable de los absorbedores de neutrones y sus tubos guía de Zry, es muy similar a la ya descrita entre Inconel y Zry. Desde el punto de vista químico, ambas aleaciones están compuestas por los mismos elementos, aunque en distintas proporciones. La composición del acero inoxidable AISI 316 es 64.90wt%Fe, 17.08wt%Cr, 13.32wt%Ni, 2.26wt%Mo, 1.70wt%Mn, 0.45wt%Si, 0.18wt%Co, 0.052wt%C, 0.032wt%P, 0.023wt%S [Göt76]. Al igual que en el ejemplo de la sección 2.6, como resultado de esta interacción se forma un eutéctico de bajo punto de fusión.

Los experimentos, similares a los del caso anterior, se realizaron también en el ámbito de temperaturas que va desde 1000 a 1200°C para Zry sin oxidación previa y desde 1000 a 1400°C para Zry con una capa de óxido previamente formada. El dispositivo experimental consiste también de crisoles de Zry en los que se coloca un inserto de acero inoxidable (SS). En la Figura (2.28) se presentan los resultados experimentales obtenidos por Hofmann y colaboradores [Hof90A] para muestras sin oxidación previa. A partir de esos valores encontramos por cuadrados mínimos las rectas que dan el mejor ajuste. En primer lugar, la linealidad de la relación entre x^2 y t indica que esta reacción también es un fenómeno controlado por difusión. Las pendientes de las rectas, que dependen de la temperatura, se representan en el gráfico de Arrhenius de la Figura (2.29) del que extraemos las expresiones

$$\begin{aligned} K^{Zry} &= 2.78 \times 10^{19} \exp(-642864/RT) \quad \text{cm}^2/\text{s} \\ K^{SS} &= 1.08 \times 10^{19} \exp(-688100/RT) \quad \text{cm}^2/\text{s} \end{aligned} \quad (2.72)$$

El modelo usado para interpretar estos resultados coincide con el de la sección 2.6 donde el Inconel debe reemplazarse por acero inoxidable, el Ni por Fe y la fracción $w^{\text{resto}}/w^{\text{Fe}}$ es en este

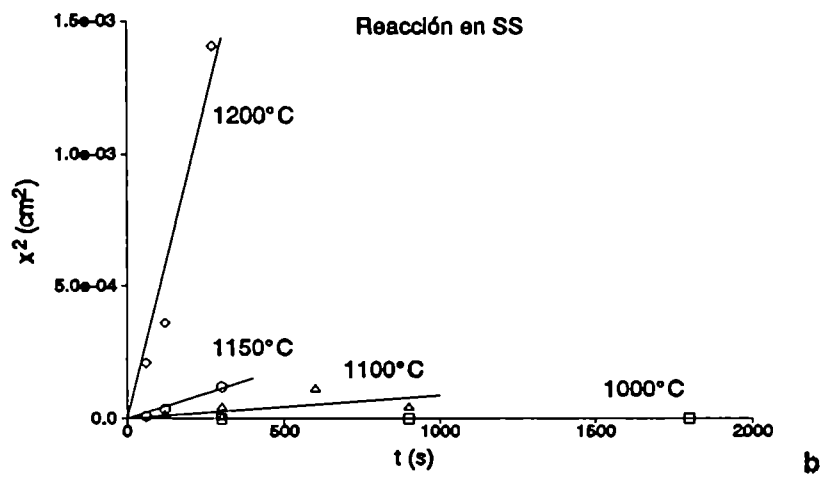
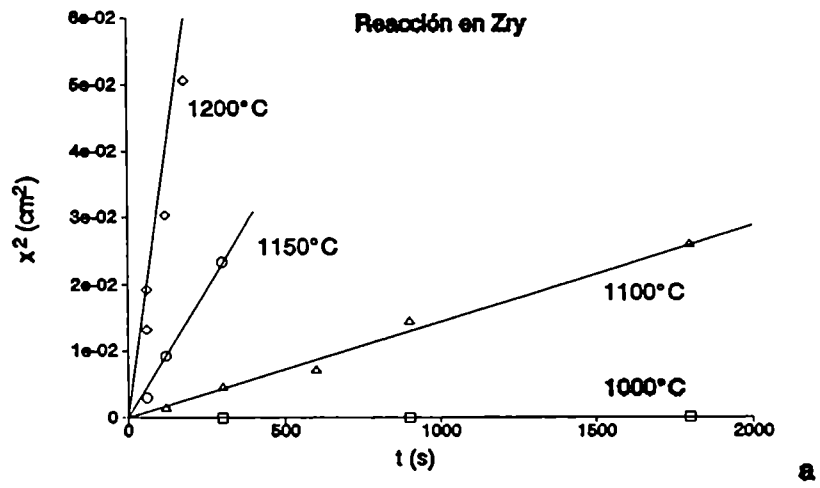


Figura (2.28). a Espesor atacado de Zry en función del tiempo para diferentes temperaturas. b Idem para el espesor atacado de acero inoxidable.

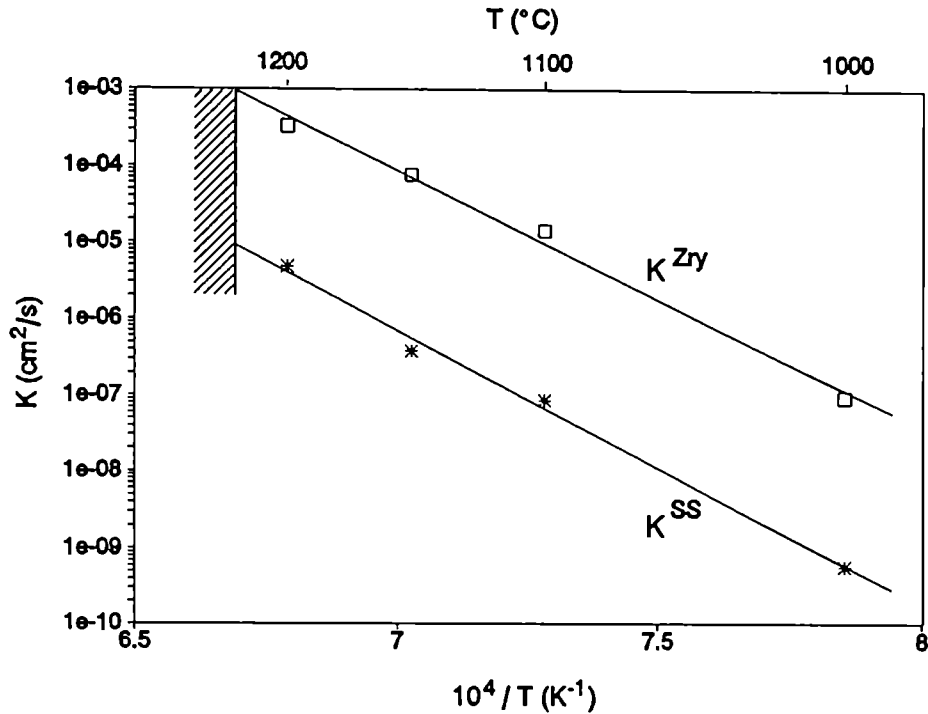


Figura (2.29) Representación de Arrhenius de las constantes parabólicas de la reacción de cada sólido, Zry y SS.

caso 0.351/0.649.

Se intentó en este problema aplicar la misma metodología que en caso anterior, es decir partir de las concentraciones de Zr y Fe que da el diagrama binario Zr/Fe y obtener los coeficientes de difusión de Zr y Fe. Sin embargo, esta vez no se obtuvieron buenos resultados. Más exactamente, se vio que los coeficientes de difusión de Zr y Fe adoptaban valores sensiblemente alejados de los esperables para la difusión en líquidos. Esto claramente indica que las concentraciones de Zr y Fe alrededor del eutéctico binario Zr/Fe no son adecuadas para representar al líquido eutéctico que forman el Zry y el acero inoxidable. Se tuvo entonces en cuenta la influencia de los otros aleantes importantes del acero, el Cr y el Ni. La diferencia fundamental entre los dos trabajos reside en el tratamiento que le hemos dado en uno y otro

caso al coeficiente de difusión de Zr en el eutéctico. Por lo que se conoce sobre difusión en líquidos [Gjo72], se espera que no aparezcan diferencias importantes entre la difusión de Zr en el eutéctico formado al interactuar Inconel con Zry y el formado a partir de acero inoxidable y Zry. En consecuencia, hemos supuesto que el coeficiente de difusión de Zr que determinamos en la sección 2.6 es válido en este caso y lo hemos tomado como un dato.

Usando el mismo conjunto de ecuaciones, se obtuvieron las concentraciones en los contornos de la fase líquida C_1^{Zr} , C_2^{Zr} , C_1^{Fe} y C_2^{Fe} . El procedimiento consistió en resolver primero la ecuación (2.59) en la que se introdujeron D^{Zr} , dado por (2.70), y K^{Zry} , dado por (2.72), y se obtuvo γ_2 . A partir de (2.51) y de (2.72) se calculó a . Luego, de la ecuación (2.57) se determinó la relación C_2^{Zr}/C_1^{Zr} , que de acuerdo con (2.67) coincide con w_2^{Zr}/w_1^{Zr} . Para determinar el valor de cada uno de estos parámetros es necesaria una condición adicional. En un primer trabajo [Gar91B] ésta condición se eligió de manera que la curva liquidus alrededor del eutéctico Zry/SS sea simétrica con respecto a la composición del eutéctico binario, indicada con w_e' . Esto se expresa en la forma

$$w_1'^{Zr} + w_2'^{Zr} = 2w_e'$$

Se vio luego que esto conducía a un resultado erróneo en el rincón del Zr puro. Se mantuvo entonces la condición anterior sólo en el rango de las temperaturas más bajas y en el de las temperaturas más altas se impuso como condición que a la temperatura de fusión del Zr puro (1855°C) sea $w_2'^{Zr}=1$. Se eligió además que en este tramo, el gráfico temperatura/composición siga una línea recta, como ocurre en el diagrama binario Zr/Fe (Figura (2.24)).

Las cantidades w (fracción en peso de Zr o Fe en el líquido eutéctico Zry/SS) y w' (fracción en peso de Zr o Fe en el líquido eutéctico binario) están ligadas a través de $w=Bw'$ con B definido en (2.65). Por otra parte, los porcentajes de Zr y Fe guardan entre sí las relaciones $w'^{Fe}=1-w'^{Zr}$ y $w'^{Fe}=0.649(1-w'^{Zr})$.

Por medio de estas relaciones se determinan w_1^{Zr} , w_2^{Zr} , w_1^{Fe} , w_2^{Fe} , $w_1'^{Zr}$, $w_2'^{Zr}$, $w_1'^{Fe}$, $w_2'^{Fe}$.

La ecuación (2.58) escrita en términos de w_1^{Fe} y w_2^{Fe} tiene a ϕ como única incógnita. Una vez encontrado este valor, se calcula

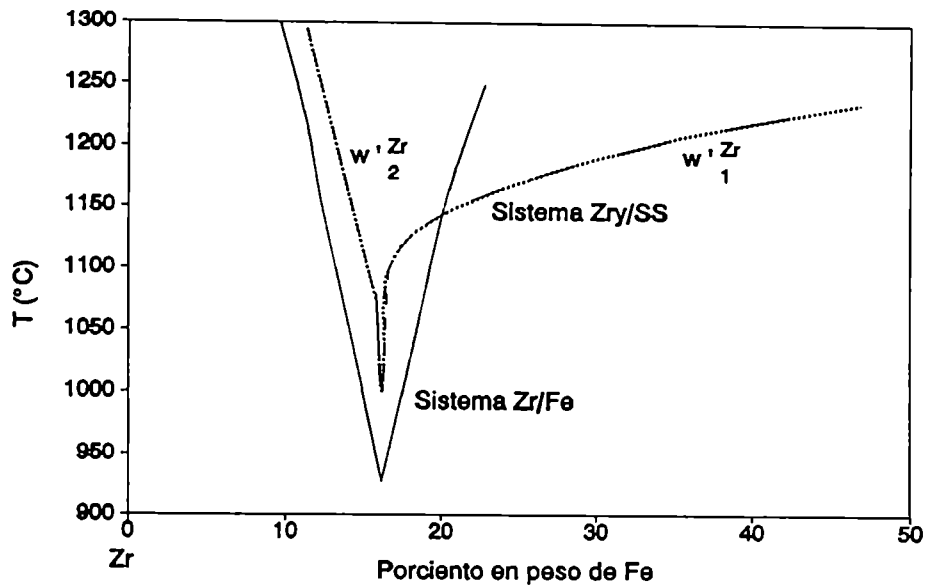


Figura (2.30) Diagrama de equilibrio equivalente Zry/SS comparado con el diagrama binario Zr/Fe.

D^{Fe} . Este cálculo puede realizarse a cualquier temperatura dentro del ámbito de validez de los resultados experimentales, y se encuentra que D^{Fe} guarda con la temperatura una relación que se expresa en la forma de ley de Arrhenius

$$D^{\text{Fe}} = 9.38 \times 10^{-2} \exp(-81228/RT)$$

con la energía de activación en J/mol y el coeficiente de difusión en cm_2/s . Estos valores son muy semejantes a los del coeficiente de difusión de Ni que calculamos en (2.71), como era de esperar por tratarse de dos casos de difusión en líquidos similares.

Con los valores de $w'_1{}^{\text{Zr}}$ y $w'_2{}^{\text{Zr}}$ a cada temperatura se construyó un diagrama de equilibrio equivalente en el que se tiene en cuenta la presencia de todos los aleantes del acero. La comparación con el diagrama Zr/Fe mostrada en la Figura (2.30) pone

en evidencia que la presencia del Cr y del Ni hace que la temperatura del eutéctico se eleve por encima de los 928°C que corresponden a la cupla Zr/Fe.

La modificación introducida en el manejo de los datos parece ser una mejor aproximación a la física del problema ya que es más lógico tomar como dato de entrada la difusividad del Zr en una fase líquida que contiene Zr, Fe, Ni y Cr y obtener como resultado diagramas binarios equivalentes a los complejos diagramas multicomponentes de las aleaciones reales.

2.8 Conclusiones

Existe una variedad de problemas de difusión que admiten solución analítica. Crank [Cra75] da la expresión de la composición de difundente como función de la posición y del tiempo, $C(x,t)$ para diversos casos (con geometría plana, cilíndrica o esférica) y para diferentes condiciones de contorno (medio infinito, semi-infinito o finito, con concentraciones o flujo constante en las superficies). Esas soluciones, que se obtienen por el método de separación de variables o por medio de la transformada de Laplace, tienen en general expresiones complicadas con forma de series infinitas de funciones trigonométricas o de Bessel de la posición y funciones exponenciales o error del tiempo. Todas ellas tienen, sin embargo, en común que se parte de la hipótesis de que el coeficiente de difusión es constante, es decir, independiente de la composición. Dado que este coeficiente es siempre función de la temperatura, se deduce que esas soluciones sólo son válidas si la temperatura es constante.

Las soluciones que se han mostrado en las secciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 (sin y con cambio de densidad al formarse el nuevo compuesto) se aplican estrictamente sólo cuando el medio es semiinfinito. La difusión en un medio de espesor finito cumple con esta condición únicamente en los primeros estadios del proceso. En cuanto la concentración en el centro del material se vuelve apreciable, esta solución debe ser reemplazada por otra que refleje la finitud del espesor. Desde el punto de vista matemáti-

co, la condición de contorno de concentración nula se debe reemplazar por la de derivada nula y resulta, en general, más simple proseguir con el cálculo usando métodos numéricos.

El modelo de difusión de dos componentes que desarrollamos para describir la formación de una fase líquida como consecuencia de una interacción eutéctica ha mostrado ser una buena herramienta para interpretar estos procesos. En el caso de la interacción entre Zry y acero inoxidable, dos aleaciones de muchos componentes, nos ha conducido a trazar un sector de un diagrama de equilibrio pseudobinario en un entorno de la composición del eutéctico.

Capítulo 3

Solución numérica de problemas de difusión

La modelización de las interacciones entre los materiales del núcleo requiere de la resolución de las ecuaciones de difusión. En sistemas tan complejos como los que se forman al interactuar químicamente los materiales del núcleo del reactor, las soluciones analíticas no existen o son demasiado complicadas y es necesario recurrir a métodos numéricos para obtener soluciones aproximadas.

Estos métodos se basan en el reemplazo de las derivadas parciales por cocientes de incrementos y en la transformación de las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas. Para ello se discretizan los dominios de las variables independientes, que en un problema de difusión son el espacio y el tiempo. Los diversos métodos numéricos se diferencian entre sí por el modo de producir esa discretización. Las técnicas mejor conocidas son la de *diferencias finitas* y la de *elementos finitos*. Ambos métodos, aunque distintos, alcanzan objetivos similares al reducir los infinitos grados de libertad de un sistema continuo a un conjunto finito. Al hacer esto, el problema puede ser resuelto en forma numérica y se vuelve adecuado para el cálculo por computadora.

En la técnica de diferencias finitas se define una serie de nodos en los que se satisface la versión discreta de la ecuación

diferencial. En la de elementos finitos, la ecuación diferencial se satisface en promedio dentro de una zona o elemento. Ambas discretizan tanto el dominio como los contornos de la región considerada. Más recientemente se ha ideado una técnica conocida como *elemento de frontera* (*boundary element*) que se basa en la discretización del contorno solamente [Bre84].

En este trabajo se ha elegido el método de diferencias finitas (por considerarlo más simple que el de elementos finitos), en su versión implícita (porque insume un menor tiempo de cálculo que en la forma explícita).

En el Capítulo 2 se analizó el flujo de difundente y la ecuación de difusión como un problema unidimensional con simetría plana. Las coordenadas cartesianas no son, sin embargo, las más adecuadas para describir a los elementos combustibles ya que los problemas de difusión ligados a las interacciones entre los elementos del núcleo de un reactor tienen simetría de revolución, como lo revelan las observaciones metalográficas de fragmentos de elementos combustibles extraídos del núcleo de un reactor que ha sufrido un accidente severo, o de las muestras producidas en laboratorio en condiciones similares a las de un accidente. Vamos a dar las expresiones vectoriales del flujo y de la ecuación de difusión para pasar luego a las coordenadas cilíndricas.

3.1 Difusión y convección en un sistema con fronteras móviles

Vimos en el Capítulo 2 que el flujo de materia a través de una superficie fija, en presencia de un gradiente de concentración es $J = -D\partial C/\partial x$. Si además de los desplazamientos difusivos de las partículas individuales, toda la red cristalina se mueve respecto de un sistema de coordenadas fijo al laboratorio con velocidad v , habrá además un flujo que denominamos *convectivo* que se calcula como vC . En su forma general, el flujo a través de una superficie fija se expresa como

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C + \vec{v}C \quad (3.1)$$

donde C es la concentración de difundente, D el coeficiente de difusión y \vec{v} la velocidad con que se traslada la red.

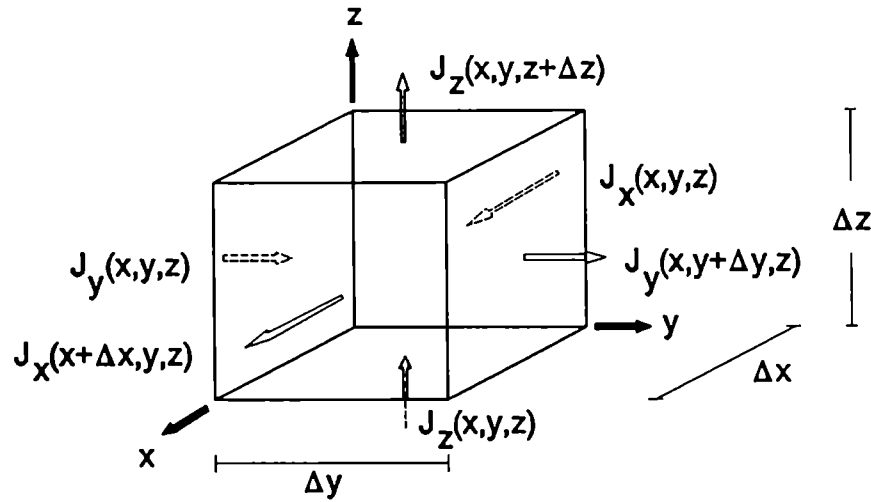


Figura (3.1) Flujo de difundente a través de las caras de un paralelepípedo elemental.

Consideremos ahora un paralelepípedo elemental de aristas $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ paralelas a los versores fundamentales $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$, construido a partir de un punto $P(x, y, z)$. El flujo de difundente viene expresado por $\vec{J} = J_x \hat{i} + J_y \hat{j} + J_z \hat{k}$, cuyas componentes las suponemos funciones derivables de las tres coordenadas. La cantidad de difundente que entra al paralelepípedo por unidad de tiempo atravesando en forma normal la cara definida por el plano x es $J_x(x, y, z) \Delta y \Delta z$ y por la cara opuesta sale $J_x(x + \Delta x, y, z) \Delta y \Delta z$, como se muestra en la Figura (3.1). Para $\Delta x \rightarrow 0$ la diferencia entre ambos es $(\partial J_x / \partial x) \Delta x \Delta y \Delta z$. Del mismo modo, las diferencias análogas para las otras caras, para $\Delta y \rightarrow 0$ y $\Delta z \rightarrow 0$ son, respectivamente, $(\partial J_y / \partial y) \Delta x \Delta y \Delta z$ y $(\partial J_z / \partial z) \Delta x \Delta y \Delta z$. Por lo tanto, la variación de la cantidad total de difundente en el paralelepípedo elemental por

unidad de tiempo y de volumen es $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$.

Vamos a formular la *ecuación de continuidad*, es decir el balance de materia en el punto P . Con $\chi(x, y, z, t)$ representamos la masa de difundente que se crea o se consume en la unidad de tiempo en el punto P . Si $\chi > 0$ hablamos de fuentes y si $\chi < 0$, de sumideros. Si la concentración de difundente cambia en el tiempo, su efecto es similar al de una fuente o sumidero y ha de incluirse como tal en la ecuación. Una concentración creciente en el tiempo debe ser vista como un sumidero pues equivale a una masa que entra al punto P y no sale de él. Por lo tanto, el término $\partial C / \partial t$ debe ir precedido de un signo menos. Finalmente, la ecuación de continuidad tiene la expresión general [San70]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} - \chi = - \frac{\partial C}{\partial t}$$

Reemplazando (3.1) y suponiendo que D no depende de las coordenadas, se obtiene la *ecuación de difusión* [Jos52] que vale en cada punto y en cada instante.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} C) + \chi \quad (3.2)$$

3.2 Difusión y convección en coordenadas cilíndricas

Al resolver los problemas de difusión que tienen lugar en los elementos combustibles de un reactor nuclear, dado que los mismos presentan simetría de revolución, se tiene que la concentración C y la velocidad \vec{v} sólo pueden ser funciones de la coordenada radial r y de t . Por otra parte, y debido a que los desplazamientos de las fases se originan en las expansiones o contracciones provocadas por los cambios de densidad, la velocidad \vec{v} debe tener la dirección de \hat{r} y por lo tanto, $\vec{v} = v(r, t) \hat{r}$.

Supongamos que el medio es incompresible. A causa de estos desplazamientos, un elemento de volumen en una cualquiera de las fases sufrirá un cambio sólo de forma pero no de volumen. Para ver qué consecuencias tiene esta invariancia, consideremos como

elemento de volumen un anillo de radio r , espesor Δr , altura Δz y volumen $\Delta V = 2\pi r \Delta r \Delta z$. Un campo de desplazamientos radial hará que este elemento de volumen cambie su radio y su espesor. Suponiendo que la altura del anillo no varía, se tiene que $d(\Delta V) = 2\pi d(r \Delta r) \Delta z = 0$, de donde resulta que el producto $r \Delta r$ se mantiene constante.

Consideremos ahora dos radios r_1 y r_2 en un dado medio y sean Δr_1 y Δr_2 las distancias barridas por esos radios durante un intervalo de tiempo Δt debido a desplazamientos de velocidades $v(r_1, t) \approx \Delta r_1 / \Delta t$ y $v(r_2, t) \approx \Delta r_2 / \Delta t$. La constancia del producto $r \Delta r$ indica que $r_1 v(r_1, t) \Delta t = r_2 v(r_2, t) \Delta t$, de donde resulta que el producto $rv(r, t) = \lambda(t)$ no depende de r dentro de una dada fase.

En la sección (2.3) se muestra la resolución en forma analítica de las ecuaciones de difusión y de Stefan ligadas a la interacción entre UO_2 y Zry . Se supone allí, por simplicidad, que la geometría en realidad cilíndrica del problema puede ser razonablemente bien aproximada por una geometría plana y, por este motivo, se emplean allí las coordenadas cartesianas. Si bien es cierto que las coordenadas cilíndricas complican la resolución analítica del problema y nos conducen a escribir las soluciones en términos de las funciones de Bessel, la solución numérica, en cambio, puede obtenerse en forma bastante simple. Para ello recordamos las expresiones de los operadores gradiente, laplaciano y divergencia en coordenadas cilíndricas [San70]. Para una función escalar cualquiera f de las coordenadas cilíndricas r , θ y z , se tiene:

$$\vec{\nabla} f = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z}$$

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial f}{\partial r} + r \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + r \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right]$$

y para un vector \vec{w} de componentes w_r , w_θ y w_z , que dependen de r , θ y z , se tiene:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{w} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r w_r) + \frac{\partial}{\partial \theta} w_\theta + \frac{\partial}{\partial z} (r w_z) \right]$$

En nuestro caso tomamos $f=C(r,t)$ y $\vec{w}=\vec{v}C$ con $\vec{v}=v(r,t)\hat{r}=(\lambda(t)/r)\hat{r}$, de donde resultan:

$$\nabla^2 C = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{v}C) = \frac{\lambda(t)}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$$

Suponiendo que no hay fuentes ni sumideros ($\chi=0$), la ecuación de difusión (3.2) toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left[\frac{D-\lambda(t)}{r} \right] \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3.3)$$

Esta expresión tiene una dificultad aparente en el término que contiene $(1/r)(\partial C/\partial r)$ cuando $r=0$. Sin embargo, esta dificultad se elimina si tenemos en cuenta que, dada la simetría de revolución del problema, la solución $C(r,t)$ debe ser simétrica alrededor de $r=0$ y, por lo tanto,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

En un entorno de $r=0$ se tiene [Ame77]

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \left(\left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_r - \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_0 \right) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$$

y la ecuación (3.3) se transforma en

$$\frac{\partial C}{\partial t} = [2D - \lambda(t)] \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad \text{para } r \rightarrow 0$$

3.3 El problema de Stefan en coordenadas cilíndricas

En el Capítulo 2 se analizó el problema de Stefan en una dimensión. Su generalización a tres dimensiones es inmediata. El desplazamiento de la interfase está determinado por:

$$\Delta c \frac{d\vec{\xi}}{dt} - \vec{J}_\theta - \vec{J}_s \quad (3.4)$$

El flujo \vec{J} , cuya forma general es (3.1), sólo tiene, debido a la simetría de revolución de los elementos combustibles, componente radial J_r y se expresa en coordenadas cilíndricas como:

$$J_r(r, t) = -D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} + v(r, t) C(r, t) \quad (3.5)$$

En la sección 3.4.3 se verá cómo se emplean las ecuaciones (3.3) y (3.5) en el cálculo de la difusión de un componente en un sistema de muchas fases.

3.4 Cálculo numérico. Método de diferencias finitas en coordenadas cilíndricas

Entre los métodos numéricos más usados para resolver ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, el de elementos finitos es el más adecuado para resolver problemas multidimensionales o cuando los dominios son muy complejos. En general, para resolver problemas de difusión, y en particular si se trata de problemas unidimensionales, el método de diferencias finitas es el más adecuado [Cra75]. En él, el dominio espacial se divide en intervalos de amplitud Δr y el dominio temporal en intervalos de amplitud Δt . De este modo, la región r - t queda cubierta por una grilla de rectángulos de lados $\Delta r, \Delta t$.

Vamos a considerar una grilla en la que los intervalos Δr son todos iguales y los intervalos Δt tienen amplitud variable. Más adelante, en la sección 5.2.2.1, veremos cómo calculamos Δt en cada paso de tiempo en un sistema de varias fases.

Consideremos un punto representativo de la grilla $(i\Delta r, k\Delta t)$ con i y k enteros. En cada punto de la grilla se busca una cantidad, que designamos C_i^k , que es una aproximación a la solución exacta en ese punto. La solución numérica C_i^k debe satisfacer ciertos requisitos: a) debe ser única; b) debe tender a la solución

exacta cuando se disminuye el espaciado de la grilla; c) debe ser efectivamente computable. La propiedad b) se refiere al problema de la convergencia. La propiedad c), formulada de una manera un poco vaga, involucra dos consideraciones importantes. Una se refiere al número de cálculos que se requieren. La otra, al crecimiento del error de redondeo al calcular la solución numérica, problema conocido como estabilidad de la solución [Isa66]. Trataremos de precisar estos y otros conceptos que nos permitirán caracterizar a las soluciones numéricas.

Para obtener una ecuación en diferencias finitas se realizan desarrollos en serie de Taylor para aproximar las derivadas parciales que aparecen en la ecuación diferencial. Esto da origen al error de truncamiento o de discretización. Para que la solución numérica sea una aproximación razonable a la verdadera solución de la ecuación diferencial es necesario que el error de truncamiento tienda a cero cuando Δx y Δt tienden a cero. Cuando se cumple esta condición, se dice que el esquema en diferencias finitas es compatible o consistente con la ecuación diferencial. Dicho de otro modo, el refinamiento de la grilla podría generar una solución (estable) en diferencias finitas, que convergiera a la solución de una ecuación diferencial diferente [Ame77]. Si esto sucede, decimos que la ecuación en diferencias finitas es incompatible con la ecuación diferencial.

Una vez asegurada la compatibilidad, surge el problema de la convergencia. Dada, por un lado, la solución exacta de la ecuación diferencial y, por otro, la solución exacta de la aproximación por diferencias finitas, se dice que un esquema es convergente cuando la diferencia entre ambas tiende a cero al tender Δx y Δt a cero.

Si fuera posible llevar a cabo los cálculos con infinitas cifras decimales, y si los datos iniciales y en los contornos estuvieran especificados con exactitud, el cálculo numérico daría por resultado la solución exacta de la aproximación en diferencias finitas. En la práctica, sin embargo, cada cálculo se realiza con un número finito de cifras decimales, lo que introduce el error de redondeo y conduce a la solución numérica. Un esquema en diferencias finitas se dice estable cuando no es muy sensible

a pequeños errores de cómputo como los de redondeo, es decir cuando el efecto acumulativo de todos los errores es despreciable. En forma equivalente, decimos que la estabilidad está asegurada cuando la diferencia entre la solución exacta de la ecuación en diferencias finitas y la solución numérica no crece exponencialmente con el número de pasos temporales [Cra75].

Es un resultado conocido [Ame77], que cuando un esquema de cálculo es consistente, la estabilidad de la solución numérica asegura su convergencia a la solución de la ecuación diferencial.

3.4.1 Esquema explícito

Si hacemos un desarrollo en serie de Taylor de la concentración en un entorno del nodo (i, k) en la dirección de t , manteniendo r constante, obtenemos:

$$C_i^{k+1} - C_i^k + \Delta t \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_i^k + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left[\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right]_i^k + \dots$$

de donde se deduce que:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_i^k = \frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (3.6)$$

donde $O(\Delta t)$ es un término infinitesimal, a lo sumo del orden de Δt [Cra75]. Esta formulación constituye lo que se denomina *esquema hacia adelante*.

En forma similar, al hacer un desarrollo de Taylor en la dirección de r , manteniendo t constante, obtenemos las derivadas parciales espaciales de primero y segundo orden. En este punto es donde se diferencian los métodos *explícito* e *implícito*.

El primero surge al dejar t fijo en el valor $k\Delta t$ (nivel k). Así, haciendo los siguientes desarrollos de Taylor en la dirección r , hacia adelante y hacia atrás,

$$C_{i+1}^k - C_i^k + \Delta r \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^k + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^k + \frac{1}{6} \Delta r^3 \left[\frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \right]_i^k + \dots$$

$$C_{i-1}^k - C_i^k - \Delta r \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^k + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^k - \frac{1}{6} \Delta r^3 \left[\frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \right]_i^k + \dots$$

y restando obtenemos la derivada espacial de primer orden

$$\left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^k = \frac{C_{i+1}^k - C_{i-1}^k}{2\Delta r} + O(\Delta r^2) \quad (3.7)$$

Esto constituye lo que se denomina un *esquema centrado*.

Partiendo de las mismas ecuaciones pero sumándolas obtenemos

$$\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^k = \frac{C_{i-1}^k - 2C_i^k + C_{i+1}^k}{\Delta r^2} + O(\Delta r^2) \quad (3.8)$$

El término $O(\Delta r^2)$ representa un infinitésimo de segundo orden en Δr .

En lo que sigue se despreciarán los términos infinitesimales del orden de Δt y Δr^2 y los de orden superior. Las cantidades $O(\Delta t)$ y $O(\Delta r^2)$ darán origen al error de truncamiento o de discretización de la aproximación en diferencias finitas que vamos a construir.

El esquema centrado usado en (3.7) tiene la ventaja de disminuir el error respecto del que se obtendría con un esquema hacia adelante, del tipo del usado para la derivada temporal. El error de truncamiento en (3.7) tiende a 0 como Δr^2 (pero lo haría como Δr si usáramos el esquema hacia adelante) y es del mismo orden que el error que aparece en $\partial^2 C / \partial r^2$.

Reemplazando (3.6), (3.7) y (3.8) en (3.3) resulta:

$$C_i^{k+1} = (R^k - Z_i^k) C_{i-1}^k + (1 - 2R^k) C_i^k + (R^k + Z_i^k) C_{i+1}^k \quad (3.9)$$

donde se han definido

$$R^k = \frac{D \Delta t^k}{\Delta r^2} \quad (3.10)$$

y

$$Z_i^k = \left[\frac{D - \lambda(t)}{r_i} \right] \frac{\Delta t^k}{2 \Delta r}$$

en la que r_i representa la coordenada radial del i -ésimo punto de la grilla. Si estuviéramos resolviendo un problema de una sola fase y el nodo $i=0$ coincidiera con $r=0$, entonces $r_i=i\Delta r$ y en (3.9) resultaría $R^k \pm Z_i^k \approx \Delta t^k / \Delta r^2$. El supraíndice k indica que las cantidades correspondientes varían de uno a otro paso temporal, es decir que son funciones del tiempo. En este esquema estamos imponiendo una grilla espacial constante, en tanto que la grilla temporal es variable.

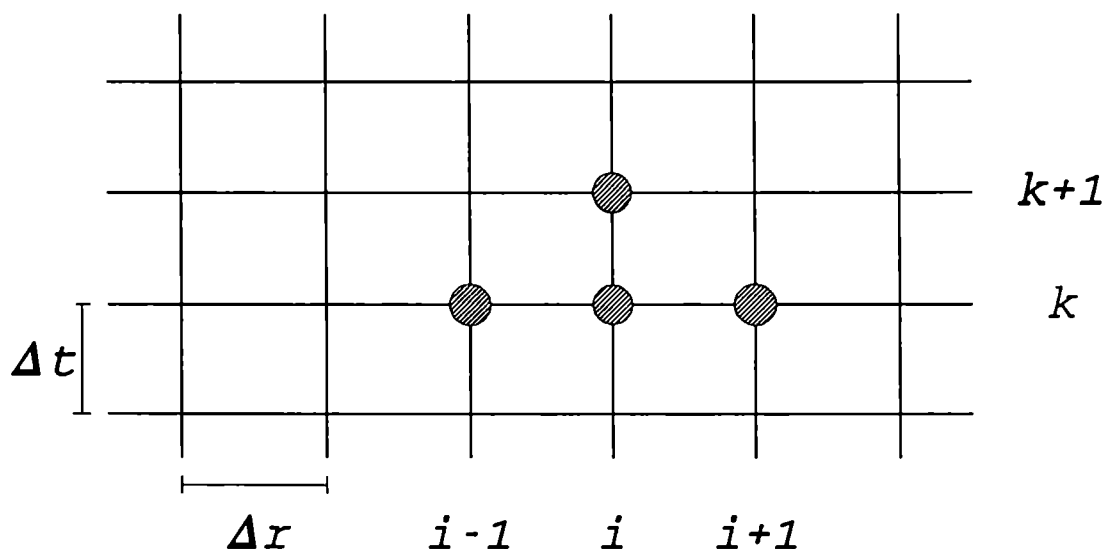


Figura (3.2) Grilla espacio-temporal usada para la aproximación por diferencias finitas en su forma explícita.

De este tratamiento resulta que cada valor incógnita de la concentración en el nivel temporal $k+1$, que se obtiene resolviendo (3.9), queda determinado exclusivamente por los valores de la concentración en el nivel temporal anterior, k . Los nodos involucrados en cada ecuación se muestran en la Figura (3.2). Este método tiene, sin embargo, una limitación severa. Veremos que los

requerimientos de convergencia de la solución numérica obligan a Δt a mantenerse por debajo de $4r^2/2D$.

3.4.1.1 Estudio de la convergencia

Vamos a designar con U a la solución exacta de la ecuación diferencial y con C a la solución de la ecuación en diferencias finitas e indicamos con subíndices r y t a las derivadas parciales respectivas de la solución exacta U y de la solución numérica C . Esta última satisface en los nodos de la grilla, de acuerdo con (3.3), la ecuación

$$C_t - DC_{rr} - \left(\frac{D-\lambda}{r} \right) C_r = 0 \quad (3.11)$$

El error de truncamiento, τ , se define escribiendo para la solución exacta en esos mismos nodos

$$U_t - DU_{rr} - \left(\frac{D-\lambda}{r} \right) U_r = \tau \quad (3.12)$$

donde τ es una función de r y t . Definimos el apartamiento entre la solución numérica y la solución exacta como

$$e(r, t) = C(r, t) - U(r, t) \quad (3.13)$$

Veremos bajo qué condiciones esta diferencia se mantiene acotada, lo que equivale a preguntarse bajo qué condiciones la solución numérica no diverge de la solución exacta.

De (3.11), (3.12) y (3.13) obtenemos

$$e_t - De_{rr} - \left(\frac{D-\lambda}{r} \right) e_r = -\tau$$

Usando para las derivadas de $e(r, t)$ las mismas aproximaciones mostradas en (3.6), (3.7) y (3.8), resulta

$$e_i^{k+1} = (R^k - Z_i^k) e_{i-1}^k + (1 - 2R^k) e_i^k + (R^k + Z_i^k) e_{i+1}^k - \Delta t^k \tau_i^k$$

Reordenando los términos y usando las propiedades de la función valor absoluto, tenemos

$$|e_i^{k+1}| \leq |1-2R^k| |e_i^k| + R^k (|e_{i+1}^k| + |e_{i-1}^k|) + |Z_i^k| (|e_{i+1}^k| + |e_{i-1}^k|) + \Delta t^k |\tau_i^k|$$

Supongamos que en el nivel temporal k el error está acotado. Existe entonces un valor finito E^k que es el supremo del conjunto de valores e_i^k con $i=0, \dots, M$.

$$E^k = \sup_i |e_i^k|$$

En forma análoga, para el error de truncamiento tenemos

$$\tau = \sup_{i,k} |\tau_i^k|$$

Veamos si el error también está acotado en el nivel $k+1$. Supongamos que $0 < R^k \leq 1/2$, es decir, $1 - 2R^k \geq 0$. Cuando $\Delta r \rightarrow 0$, entonces $\Delta t^k / \Delta r = \Delta r R^k / D \rightarrow 0$, ya que D es constante y R^k se mantiene acotado. El parámetro Z_i^k es proporcional a $\Delta t^k / \Delta r$ multiplicado por una función de r y t . La dependencia de t es a través de $\lambda(t)$ que es una función suave. La dependencia de r aparece en la forma de $1/r$, lo que indicaría que $r=0$ es un punto singular. Sin embargo, ya vimos al final de la sección 3.2 que cuando $r \rightarrow 0$ la ecuación diferencial adopta, a menos de un coeficiente, la misma forma que en un problema sin convección, con lo que se elimina la singularidad. Además, en todos los problemas particulares que hemos resuelto, el punto $r=0$, que corresponde al centro de las pastillas combustibles, no pertenece al dominio de interés en el cálculo. Por lo tanto, $Z_i^k \rightarrow 0$ cuando $\Delta r \rightarrow 0$ y existe, entonces, un valor Z que es el supremo de los Z_i^k .

$$Z = \sup_{i,k} |Z_i^k|$$

En consecuencia

$$|e_i^{k+1}| \leq (1-2R^k) E^k + 2R^k E^k + 2Z E^k + \Delta t^k \tau$$

Dado que el miembro derecho resulta independiente de i ,

$$E^{k+1} \leq E^k (1+2Z) + \Delta t^k \tau$$

Aplicando en forma recurrente esta expresión, llegamos a

$$E^k \leq E^0 (1+2Z)^{(k)} + \tau \sum_{j=1}^k \Delta t^{k-j} (1+2Z)^{(j-1)} \quad (3.14)$$

donde los supraíndices en E y Δt representan al paso temporal y aquellos en $(1+2Z)$, que indican potenciación, se han representado entre paréntesis.

El error de truncamiento τ , de acuerdo con las aproximaciones usadas para las derivadas espacial y temporal, tiende a 0 cuando se disminuye el espaciado de la grilla, en la forma $O(\Delta t + \Delta r^2)$. De acuerdo con la definición de R^k en (3.10) y dado que $0 < R^k \leq 1/2$, inferimos que $O(\Delta t) \approx O(\Delta r^2)$. Esto justifica haber tomado una aproximación de primer orden en la derivada temporal y de segundo orden en las espaciales. Por lo tanto, $\tau \approx O(\Delta r^2)$. A partir de la definición de Z_i^k y dado que $\Delta t^k / \Delta r = \Delta r R^k / D$, concluimos que $Z \approx O(\Delta r)$. Si aplicamos en (3.14) la expresión para el desarrollo del binomio de Newton y eliminamos en los desarrollos los términos en $Z^{(2)}$ y de orden superior, tenemos

$$E^k \leq E^0 (1 + 2kZ) + \tau \sum_{j=1}^k \Delta t^{k-j} [1 + 2(j-1)Z]$$

El segundo término del segundo miembro se transforma en

$$\tau [t + \sum_{j=2}^k \Delta t^{k-j} 2(j-1)Z]$$

El producto de τ por el segundo término da un infinitésimo de tercer orden en Δr y lo despreciamos. Obtenemos finalmente

$$E^k \leq E^0 (1 + 2kZ) + \tau t$$

Dado que E^0 representa la diferencia entre la solución numérica y la exacta en $t=0$ y ambas están sujetas a las mismas condiciones iniciales, puede lograrse que este error sea despreciable con tal de elegir adecuadamente la solución inicial. Por lo tanto, E^k es menor que un infinitésimo de segundo orden en Δr .

La convergencia demostrada aquí para este esquema explícito, suponiendo $0 < R^k \leq 1/2$, es del orden de $O(\Delta r^2)$. Dado que R^k es función del tiempo, se hace necesario verificar esta desigualdad en cada paso de tiempo. Pero el inconveniente más serio es que esta relación limita la magnitud de Δt , lo que implica que, si se busca que el cálculo tenga bajo error, la disminución de Δr obliga a tomar un gran número de pasos de tiempo muy pequeños con el

consiguiente aumento del tiempo de cómputo.

3.4.2 Esquema implícito

Veremos que en el método implícito, por el contrario, esta limitación no está presente y es, por ese motivo, el que se utilizó en este trabajo. Su cálculo se basa en tomar las derivadas parciales espaciales en el tiempo $(k+1)\Delta t$. Así,

$$C_{i+1}^{k+1} - C_i^{k+1} + \Delta r \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^{k+1} + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^{k+1} + \frac{1}{6} \Delta r^3 \left[\frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \right]_i^{k+1} + \dots$$

$$C_{i-1}^{k+1} - C_i^{k+1} - \Delta r \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^{k+1} + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^{k+1} - \frac{1}{6} \Delta r^3 \left[\frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \right]_i^{k+1} + \dots$$

de las que se obtienen las derivadas de primero y segundo orden

$$\left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_i^{k+1} = \frac{C_{i+1}^{k+1} - C_{i-1}^{k+1}}{2\Delta r} + O(\Delta r^2) \quad (3.15)$$

$$\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]_i^{k+1} = \frac{C_{i-1}^{k+1} - 2C_i^{k+1} + C_{i+1}^{k+1}}{\Delta r^2} + O(\Delta r^2) \quad (3.16)$$

Reemplazando (3.6), (3.15) y (3.16) en (3.3) resulta

$$C_i^k - (R^k - Z_i^k) C_{i-1}^{k+1} + (1 + 2R^k) C_i^{k+1} - (R^k + Z_i^k) C_{i+1}^{k+1} \quad (3.17)$$

con las mismas definiciones para R^k y Z_i^k dadas en la sección 3.4.1.

El miembro derecho de (3.17) contiene, para cada valor de i , tres incógnitas en el nivel temporal $k+1$ y el izquierdo un valor de C conocido en el nivel k . Los nodos involucrados en la i -ésima ecuación están señalados en la Figura (3.3). El incremento de tiempo Δt^k contenido en R^k y Z_i^k se calcula como $t^{k+1} - t^k$ y es un valor conocido en el momento de resolver la ecuación en el nivel $k+1$.

Sea una fase con $M+1$ nodos, numerados desde $i=0$ hasta $i=M$. En la ecuación (3.17), en cada nivel de tiempo, podemos asignar

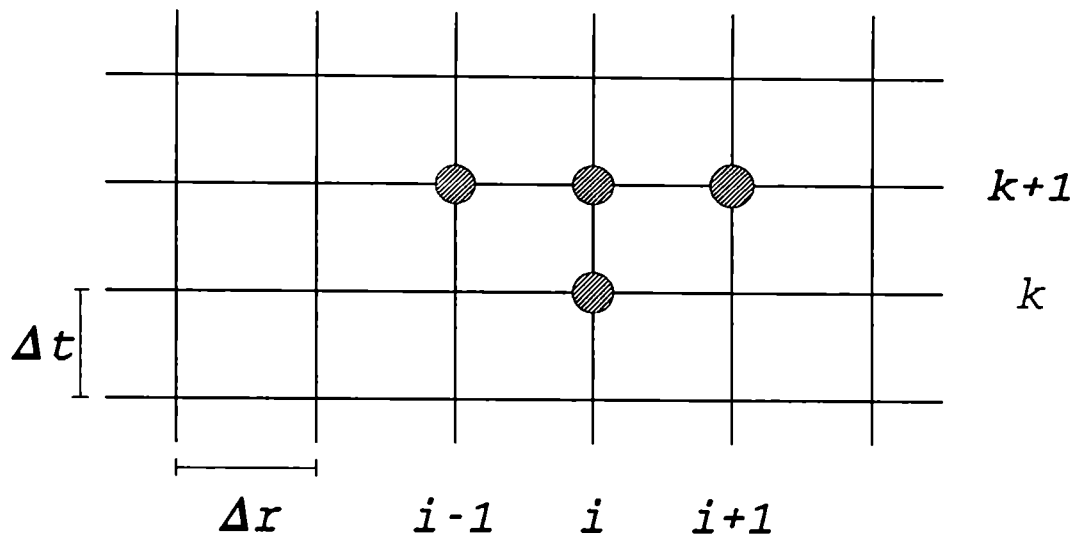


Figura (3.3) Grilla espacio-temporal usada para la aproximación por diferencias finitas en su forma implícita.

a i los valores que van desde $i=1$ hasta $i=M-1$. Entonces, para $k=0$, (3.17) da $M-1$ ecuaciones simultáneas con $M-1$ incógnitas correspondientes al primer nivel temporal ($k+1=1$). Estas quedan expresadas en términos de los valores iniciales y de aquellos en los nodos $i=0$ e $i=M$, que deben conocerse previamente. En forma similar para $k=1$, las incógnitas en el segundo nivel de tiempo se expresan en términos de los valores ya calculados para el primer nivel y de aquellos en los nodos extremos. Lo mismo vale para los siguientes pasos de tiempo.

A excepción de la primera y última ecuación de (3.17), que corresponden a $i=1$ e $i=M-1$ respectivamente, todas las demás tienen el mismo aspecto. Por simplicidad vamos a suponer, en principio, que las dos interfases que limitan a la fase considerada coinciden con los nodos $i=0$ e $i=M$, respectivamente. Cuando $i=1$,

en (3.17) aparece C_0^{k+1} que es un valor conocido, dado por las condiciones de contorno ($C_0^{k+1}=C^A$). Este término se agrupa con C_1^k para dar

$$\tilde{C}_1^k = C_1^k + (R^k - Z_1^k) C_0^{k+1} = (1 + 2R^k) C_1^{k+1} - (R^k + Z_1^k) C_2^{k+1} \quad (3.18)$$

En forma similar, cuando en (3.17) se hace $i=M-1$, aparece $C_M^{k+1}=C^B$ que se agrupa con C_{M-1}^k para dar

$$\tilde{C}_{M-1}^k = C_{M-1}^k + (R^k + Z_{M-1}^k) C_M^{k+1} = -(R^k - Z_{M-1}^k) C_{M-2}^{k+1} + (1 + 2R^k) C_{M-1}^{k+1} \quad (3.19)$$

Para simplificar la notación, designamos a los coeficientes de (3.17) como

$$\begin{aligned} a_i &= -(R - Z_i) & i=2, \dots, M-1 \\ b_i &= 1 + 2R & i=1, \dots, M-1 \\ c_i &= -(R + Z_i) & i=1, \dots, M-2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

donde, por brevedad, se han suprimido los índices temporales.

La formulación del problema puede hacerse por medio de una matriz tridiagonal o de Jacobi. Una matriz (a_{ij}) es de este tipo si sus elementos verifican que $a_{ij}=0$ para $|i-j|>1$. La ecuación (3.17) en forma matricial es

$$\begin{pmatrix} b_1 & c_1 & & & \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & c_3 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & a_{M-2} & b_{M-2} & c_{M-2} \\ & & & & a_{M-1} & b_{M-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{k+1} \\ C_2^{k+1} \\ C_3^{k+1} \\ \vdots \\ C_{M-2}^{k+1} \\ C_{M-1}^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{C}_1^k \\ C_2^k \\ C_3^k \\ \vdots \\ C_{M-2}^k \\ \tilde{C}_{M-1}^k \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Para resolver el problema hay que invertir la matriz. Para demostrar que la matriz (A) admite inversa, la factorizamos en la forma bidiagonal

$$A = G \cdot H = \begin{pmatrix} \beta_1 & & & & & \\ a_2 & \beta_2 & & & & \\ & a_3 & \beta_3 & & & \\ & & \ddots & \ddots & & \\ & & & a_{M-2} & \beta_{M-2} & \\ & & & & a_{M-1} & \beta_{M-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \mu_1 & & & & \\ & 1 & \mu_2 & & & \\ & & 1 & \mu_3 & & \\ & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & 1 & \mu_{M-2} \\ & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

y encontramos

$$\begin{aligned} \beta_i - b_i & ; \quad \beta_i - b_i - a_i \mu_{i-1} \quad i=2, \dots, M-1 \\ \mu_i - c_i / \beta_i & \quad i=1, \dots, M-2 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Así, si no se anula ninguno de los β_i , la factorización es posible y se realiza evaluando las relaciones de recurrencia anteriores. Resulta además que

$$\det A = (\det G) \cdot (\det H) = \prod_{i=1}^{M-1} \beta_i \neq 0$$

es decir que la matriz A es no singular.

Es necesario ahora encontrar qué relación deben cumplir los a_i , b_i y c_i para que los β_i sean no nulos. Veremos que si

$$\begin{aligned} |b_1| &> |c_1| > 0 \\ |b_i| &\geq |a_i| + |c_i|, \quad a_i c_i \neq 0, \quad i=2, \dots, M-2 \\ |b_{M-1}| &\geq |a_{M-1}| \end{aligned} \quad (3.23)$$

la matriz A resulta no singular. Para demostrarlo, usamos las definiciones de los coeficientes β_i y μ_i dadas en (3.22). Vemos que $|\mu_1| = |c_1| / |b_1| < 1$. Haciendo un razonamiento inductivo, supongamos que $|\mu_i| < 1$ para $i=1, \dots, j-1 < M-1$ y veamos que lo mismo se cumple para μ_j . De (3.22) tenemos

$$\mu_j = \frac{c_j}{\beta_j} = \frac{c_j}{b_j - a_j \mu_{j-1}}$$

y entonces

$$|\mu_j| = \frac{|c_j|}{|b_j - a_j \mu_{j-1}|} \leq \frac{|c_j|}{||b_j| - |a_j| |\mu_{j-1}|} < \frac{|c_j|}{||b_j| - |a_j||} \leq \frac{|c_j|}{|b_j| - |a_j|}$$

La condición supuesta en (3.23) nos conduce a $|\mu_j| < 1$, que por inducción vale $\forall j$ entre 1 y $M-1$ [Isa66]. Pero además

$$|\beta_i| = |b_i - a_i \mu_{i-1}| \leq |b_i| + |a_i| |\mu_{i-1}| < |b_i| + |a_i|$$

y

$$|\beta_i| \geq |b_i| - |a_i| |\mu_{i-1}| > |b_i| - |a_i| (\geq |c_i|)$$

Por lo tanto,

$$0 < |b_i| - |a_i| < |\beta_i| < |b_i| + |a_i|$$

y en consecuencia, $\beta_i \neq 0 \forall i$ entre 1 y $M-1$.

Concluimos que las condiciones (3.23) son suficientes, aunque no necesarias, para asegurar que la matriz A es no singular o, lo que es equivalente, que existe la solución. Una matriz tri-diagonal cuyos elementos satisfacen (3.23) se denomina *diagonal dominante*.

La definición de los a_i , b_i y c_i dada en (3.20) y las relaciones (3.23), nos conducen en nuestro caso particular a

$$\begin{aligned} 1+2R &> |R+Z_1| \\ 1+2R &> |R-Z_i| + |R+Z_i| \quad i=2, \dots, M-2 \\ 1+2R &> |R+Z_{M-1}| \end{aligned}$$

Al resolver nuestro problema, verificamos en cada iteración que esta última condición se cumple en cada fase, para garantizar la existencia de la solución.

3.4.2.1 Estudio de la convergencia

Para explorar qué condiciones deben satisfacer los coeficientes de (3.17) para que el esquema sea convergente, partimos de (3.11), (3.12) y (3.13), y de las aproximaciones para las derivadas dadas en (3.6), (3.15) y (3.16). Obtenemos

$$(1+2R^k) e_i^{k+1} = e_i^k + (R^k - Z_i^k) e_{i-1}^{k+1} + (R^k + Z_i^k) e_{i+1}^{k+1} - \tau_i^k \Delta t^k$$

Definimos

$$Q_i^k = \frac{Z_i^k}{R^k} = \frac{D-\lambda}{2D} \frac{\Delta r}{r}$$

La posición r de un punto puede escribirse como $r=r_0+i\Delta r$, por lo que $r_0 \leq r \leq r_0 + M\Delta r$. Cuando $\Delta r \rightarrow 0$, $M \rightarrow \infty$ para que la grilla cubra toda la fase, de manera que el producto de ambos se mantiene acotado. Por lo tanto, $Q_i^k \rightarrow 0$ cuando $\Delta r \rightarrow 0$.

Reemplazando y aplicando valor absoluto,

$$(1+2R^k) |e_i^{k+1}| \leq |e_i^k| + R^k (|1-Q_i^k| |e_{i-1}^{k+1}| + |1+Q_i^k| |e_{i+1}^k|) + \Delta t^k |\tau_i^k|$$

Supongamos, como en la sección anterior, que $E^k = \sup_i |e_i^k|$ y $\tau = \sup_{i,k} |\tau_i^k|$. Luego,

$$(1+2R^k) |e_i^{k+1}| \leq E^k + R^k E^{k+1} (|1-Q_i^k| + |1+Q_i^k|) + \Delta t^k \tau$$

Si $|Q_i^k| \leq 1$, es $|1-Q_i^k| = 1-Q_i^k$ y $|1+Q_i^k| = 1+Q_i^k$. Luego,

$$(1+2R^k) |e_i^{k+1}| \leq E^k + 2R^k E^{k+1} + \Delta t^k \tau$$

Dado que el miembro de la derecha es independiente de i , y dado que $e_0^{k+1} = e_M^{k+1} = 0$, podemos reemplazar $|e_i^{k+1}|$ por E^{k+1} .

$$E^{k+1} \leq E^k + \Delta t^k \tau$$

y por recurrencia obtenemos

$$E^k \leq E^0 + k \tau,$$

de donde se deduce que el esquema implícito planteado converge en el orden de $O(\Delta t + \Delta r^2)$ (debido al error de truncamiento τ , ya que el error inicial E_0 se puede elegir tan pequeño como se quiera) con tal que $|Q_i^k| \leq 1$. Esta condición equivale a

$$\frac{|D-\lambda|}{2D} \frac{\Delta r}{r} \leq 1 \quad \text{o bien} \quad \frac{|D-\lambda|}{2D} \leq \frac{r_0}{\Delta r} + i$$

de donde

$$\Delta r \leq \frac{r_0}{\frac{|D-\lambda|}{2D} - i}$$

que debe cumplirse aún cuando $i=0$. Luego,

$$\Delta r \leq \frac{2Dr_0}{|D-\lambda|}$$

Si bien esta condición implica una restricción en la elección de la grilla espacial, el paso de tiempo no está limitado, lo que constituye su principal ventaja frente al esquema explícito. Por otra parte, la condición sobre Δr no resulta restrictiva (a modo de ejemplo digamos que $2Dr_0/|D-\lambda|$ es del orden de 1 cm) y en todos los casos particulares que resolvimos, la elección de la grilla se hizo en función de la precisión del cálculo.

3.4.3 Esquema implícito aplicado a un sistema de varias fases

La velocidad de avance o retroceso de cada interfase, $d\xi/dt$, viene dada por (3.4) y (3.5). Resultaría natural calcular Δt como el tiempo necesario para que una interfase alcance el siguiente nodo de la grilla, o sea $\Delta t = \Delta r / (d\xi/dt)$. Sin embargo, dado que en el problema que nos ocupa son muchas las interfases presentes y que en cada paso de tiempo se debe dar la posición de todas ellas, se hace necesario admitir la posibilidad de que las interfases ocupen posiciones intermedias entre dos nodos de la grilla. Esta situación está representada en la Figura (3.4) donde c^A y c^B indican las concentraciones en los contornos izquierdo y derecho respectivamente, y p y q miden la fracción de la grilla que separa a cada interfase de su nodo más cercano.

La ecuación (3.17) lleva implícita la suposición de que los puntos en que se calcula la concentración son equidistantes. Al permitir que las interfases ocupen posiciones intermedias entre nodos, la condición de equidistancia deja de ser válida en los extremos de cada fase, aunque sigue cumpliéndose en los nodos del interior.

Para salvar esta dificultad, hemos ideado un método de interpolación que consiste en hacer pasar una parábola por los puntos (ξ^A, c^A) , $(\xi^A + (p+1)\Delta r, c_1)$ y $(\xi^A + (p+2)\Delta r, c_2)$, marcados con círculos en la Figura (3.4), e interpolar el punto $(\xi^A + p\Delta r, c_0)$, marcado con un triángulo. De este modo, la concentración c_0

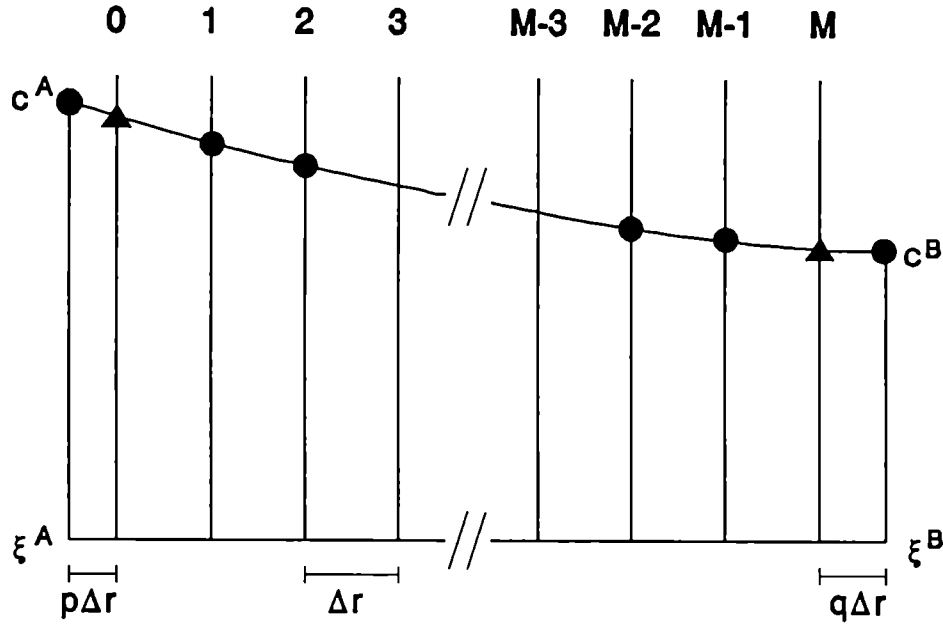


Figura (3.4) Perfil de concentración en una fase genérica superpuesto con la grilla espacial.

guarda información sobre la posición y la concentración en el contorno izquierdo. En forma similar procedemos en el contorno derecho, donde el punto $(\xi^B - q\Delta r, C_M)$ (triángulo) se interpola entre (ξ^B, c^B) , $(\xi^B - (q+1)\Delta r, C_{M-1})$ y $(\xi^B - (q+2)\Delta r, C_{M-2})$ (círculos). Resulta así que en C_M se ve reflejada la posición y concentración en ξ^B . Las expresiones obtenidas de ambas interpolaciones son

$$C_0 = \frac{2}{(p+1)(p+2)} c^A + \frac{2p}{p+1} C_1 - \frac{p}{p+2} C_2 \quad (3.24)$$

$$C_M = \frac{2}{(q+1)(q+2)} c^B + \frac{2p}{q+1} C_{M-1} - \frac{q}{q+2} C_{M-2}$$

Cabe notar que cuando $p=0$, es decir cuando la interfase coincide con un nodo de la red, se obtiene $C_0 = c^A$ y análogamente, cuando $q=0$, $C_M = c^B$.

En todas las últimas expresiones hemos suprimido por simpli-

cidad, los índices temporales, teniendo presente que todas las concentraciones que aquí figuran se deben evaluar en un mismo instante.

3.4.3.1 Concentración constante en los contornos

Si c^A y c^B son constantes, es decir, dependen sólo de la temperatura pero no de las otras concentraciones, al reemplazar (3.24) en (3.18) y (3.19) se obtiene

$$\begin{aligned}\tilde{C}_1^k &= C_1^k + \frac{2}{(p+1)(q+2)} C_A \\ &- \left[1 + \frac{2R}{p+1} (1+pQ_1^k)\right] C_1^{k+1} - \frac{2R^k}{p+2} [1+Q_1^k(p+1)] C_2^{k+1}\end{aligned}\quad (3.25)$$

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{M-1}^k &= C_{M-1}^k + \frac{2R^k(1+Q_{M-1}^k)}{(q+1)(q+2)} C_B \\ &- \left[1 + \frac{2R^k}{q+1} (1-qQ_{M-1}^k)\right] C_{M-1}^{k+1} - \frac{2R^k}{q+2} [1-Q_{M-1}^k(q+1)] C_{M-2}^{k+1}\end{aligned}\quad (3.26)$$

De acuerdo con las definiciones que dimos más arriba para los elementos de matriz a_i , b_i y c_i , tenemos:

$$\begin{aligned}b_1 &= 1 + \frac{2R}{p+1} (1+pQ_1) \\ c_1 &= -\frac{2R}{p+2} [1+(p+1)Q_1] \\ a_{M-1} &= -\frac{2R}{q+2} [1-(q+1)Q_{M-1}] \\ b_{M-1} &= 1 + \frac{2R}{q+1} (1-qQ_{M-1})\end{aligned}$$

Se ve que si $p=q=0$, recuperamos las expresiones (3.20) para $i=1$ e $i=M-1$.

Veamos en qué rango son válidas las condiciones (3.23) que aseguran la existencia de la solución. Para eso tomamos en cuenta que $|b_1|$ y $|c_1|$ dependen linealmente de Q . Las respectivas rectas tienen pendientes $2Rp/(p+1)$ y $2R(p+1)/(p+2)$ y ordenadas al origen $1+2R/(p+1)$ y $2R/(p+2)$. La relación entre ellas es

$$\frac{\text{pend}|b_1|}{\text{pend}|c_1|} = \frac{\frac{2Rp}{p+1}}{\frac{2R(p+1)}{p+2}} = \frac{p(p+2)}{(p+1)^2} = \frac{p^2+2p}{p^2+2p+1} < 1$$

$$\text{ord}|b_1| - \text{ord}|c_1| = 1 + \frac{2R}{p+1} - \frac{2R}{p+2} = 1 + \frac{2R}{(p+1)(p+2)} > 0$$

La intersección entre ambas rectas se produce cuando $|b_1| = |c_1|$, es decir,

$$(p+1)(p+2) - 2R\{(p+1)[1+(p+1)] - (p+2)(1+pQ_1)\}$$

de donde

$$Q_1 = \frac{(p+1)(p+2)}{2R} + 1 > 1,$$

que está fuera del rango $|Q_1| \leq 1$ en que el esquema es convergente. Por lo tanto, en ese rango y dada la relación entre las pendientes y las ordenadas al origen, tenemos $|b_1| > |c_1|$.

De manera similar se encuentra que $\text{pend}|b_{M-1}| < \text{pend}|a_{M-1}|$, $\text{ord}|b_{M-1}| > \text{ord}|a_{M-1}|$ y que $|b_{M-1}| = |a_{M-1}|$ para $Q_{M-1} < -1$, con lo que se demuestra que en el rango $|Q_{M-1}| < 1$ se cumple $|b_{M-1}| > |a_{M-1}|$.

Para calcular la velocidad de cada interfase se utilizan las ecuaciones (3.4) y (3.5), donde aparece el gradiente de concentración a cada lado de cada interfase. Para determinarlo, derivamos la ecuación de la parábola que pasa por los puntos extremos de cada fase. Designando con g^A al gradiente de concentración en el contorno izquierdo y con g^B al del contorno derecho, tenemos

$$\begin{aligned} g^A &= \left[-\left(\frac{1}{p+1} + \frac{1}{p+2} \right) c^A + \frac{p+2}{p+1} c_1 - \frac{p+1}{p+2} c_2 \right] \frac{1}{\Delta r} \\ g^B &= \left[\left(\frac{1}{q+1} + \frac{1}{q+2} \right) c^B + \frac{q+2}{q+1} c_{M-1} - \frac{q+1}{q+2} c_{M-2} \right] \frac{1}{\Delta r} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Cuando el número de puntos de una dada fase no supera 2, no es adecuado utilizar una parábola para interpolar los puntos próximos a cada interfase y para calcular los gradientes de concentración en las interfases. En esos casos buscamos la ecuación de la recta que pasa por los puntos (ξ^A, c^A) y (ξ^B, c^B) , cuya pendiente es

$$g^A = g^B = \frac{c^B - c^A}{(p+M+q)\Delta r} \quad \text{para } M \leq 2 \quad (3.28)$$

La interpolación de los nodos intermedios da

$$C_i = c^A + g^A(p+i)\Delta r \quad \text{para } i=0, \dots, M \leq 2 \quad (3.29)$$

Dependiendo del tipo de condiciones de contorno que se elijan, las ecuaciones (3.24), (3.25), (3.26) y (3.27), o bien (3.28) y (3.29), tendrán un aspecto diferente, pero en cualquier caso, la resolución del problema puede formularse por medio de una matriz del tipo tridiagonal, similar a (3.21), ya que en cada ecuación aparecen sólo tres nodos consecutivos. Sólo se modificarán la primera y última filas de la matriz, que son las que contienen información sobre los nodos extremos.

3.4.3.2 Flujo nulo en una superficie

Esta condición de contorno, que equivale a la de gradiente de concentración igual a cero en una de las interfases, obliga a variar la concentración en ese contorno. Si esta situación se presenta en el contorno izquierdo, hacemos pasar una parábola por (ξ^A, c^A) , $(\xi^A + (p+1)\Delta r, C_1)$ y $(\xi^A + (p+2)\Delta r, C_2)$, como en el caso anterior, pero ahora se impone, por un lado, la condición de derivada nula en ξ^A , de donde se determina c^A

$$c^A = \frac{(p+2)^2 C_1 - (p+1)^2 C_2}{2p+3} \quad (3.30)$$

y, por otro, se interpola el punto $(\xi^A + p\Delta r, C_0)$ usando (3.24) y la expresión (3.30) para c^A . De este modo se obtiene

$$C_0 = \frac{4(p+1)C_1 - (2p+1)C_2}{2p+3} \quad (3.31)$$

Nuevamente se han omitido, por simplicidad, los supraíndices. Al reemplazar C_0 en (3.17) para $i=1$ aparecen nuevos elementos de matriz

$$b_1 = 1 + \frac{2R[1 + 2(p+1)Q_1]}{2p+3}$$

$$c_1 = - \frac{2R[1+2(p+1)Q_1]}{2p+3}$$

$$\tilde{C}_1^k = C_1^k ,$$

en tanto que los restantes elementos conservan las mismas expresiones que se dieron en (3.20).

Por medio de este formalismo resolvemos, por ejemplo, el problema de difusión de oxígeno en una muestra ya oxidada en la que se suprime la entrada de oxígeno desde el exterior y se sigue la evolución del sistema a medida que se disuelve la capa de óxido.

En forma similar, si la condición de flujo nulo se impone sobre el contorno derecho, se obtiene

$$C^B = \frac{(q+2)^2 C_{M-1} - (q+1)^2 C_{M-2}}{2q+3} \quad (3.32)$$

$$C_M = \frac{4(q+1) C_{M-1} - (2q+1) C_{M-2}}{2q+3} \quad (3.33)$$

$$a_{M-1} = - \frac{2R[1-2(q+1)Q_{M-1}]}{2q+3}$$

$$b_{M-1} = 1 + \frac{2R[1-2(q+1)Q_{M-1}]}{2q+3}$$

$$\tilde{C}_{M-1}^k = C_{M-1}^k .$$

Estas son las ecuaciones que usamos para resolver, por ejemplo, el problema de difusión en una muestra finita.

3.5 Difusión y convección en coordenadas cartesianas

Con alguna frecuencia encontramos en la literatura referencias a trabajos experimentales que se han realizado con probetas de forma prismática, donde las interfases son superficies planas. Cuando se intenta describir matemáticamente esos resultados, lo

más adecuado es utilizar las coordenadas cartesianas.

Las expresiones generales (3.1) y (3.2), aplicadas al caso plano unidimensional, se convierten en:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + v(x, t) C(x, t)$$

y

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3.34)$$

donde, en cada fase, v depende sólo de t pero no de x .

Al aplicar la aproximación en diferencias finitas con una grilla de espaciado Δx , bajo las mismas consideraciones que se desarrollaron en la sección 3.4, ésta última ecuación toma la forma:

$$C_i^k = -(R^k + S^k) C_{i-1}^{k+1} + (1 + 2R^k) C_i^{k+1} - (R^k - S^k) C_{i+1}^{k+1} \quad (3.35)$$

donde R ya fue definido en (3.10) y S viene dado por:

$$S^k = \frac{v \Delta t}{2 \Delta x}$$

Siguiendo con la notación anterior, los elementos de matriz para $i=2, \dots, M-2$ tienen la forma: $a_i = -(R+S)$, $b_i = 1+2R$ y $c_i = -(R-S)$, en tanto que los correspondientes a $i=1$ y a $i=M-1$ dependen de cuáles sean las condiciones de contorno.

Si las interfases no coinciden con nodos de la grilla y las condiciones de contorno son de concentración constante en los extremos (que designamos como antes con c^A y c^B en los extremos izquierdo y derecho, respectivamente) entonces las concentraciones en los nodos vecinos a ambas interfases, que corresponden a $i=0$ e $i=M$, se calculan como:

$$C_0 = -\frac{p}{p+2} C_2 + \frac{2p}{p+1} C_1 + \frac{2}{(p+1)(p+2)} c^A \quad (3.36)$$

y

$$C_M = -\frac{q}{q+2} C_{M-2} + \frac{2q}{q+1} C_{M-1} + \frac{2}{(q+1)(q+2)} c^B \quad (3.37)$$

Estas expresiones, en las que se han omitido los supraíndi-

ces, fueron obtenidas haciendo pasar una parábola por (ξ^A, c^A) , $(\xi^A + (p+1)\Delta x, C_1)$ y $(\xi^A + (p+2)\Delta x, C_2)$, e interpolando el nodo $(\xi^A + p\Delta x, C_0)$. De este modo, la concentración C_0 contiene información sobre la posición y la concentración en el contorno izquierdo, (ξ^A, c^A) . En forma similar se procedió en el contorno derecho, donde el punto $(\xi^B - q\Delta x, C_M)$ se interpoló entre (ξ^B, c^B) , $(\xi^B - (q+1)\Delta x, C_{M-1})$ y $(\xi^B - (q+2)\Delta x, C_{M-2})$. Resulta así que en C_M se ve reflejada la posición y concentración en el borde derecho, (ξ^B, c^B) . Se comprueba fácilmente (ecuación (3.36)) que cuando la interfase izquierda coincide con la grilla, es decir cuando $p=0$, se obtiene $C_0 = c^A$. Análogamente, en el contorno derecho, cuando $q=0$ (ecuación (3.37)) se obtiene $C_M = c^B$.

Al reemplazar $i=1$ e $i=M-1$ en (3.35), se obtienen los coeficientes de la primera y última fila de la matriz, cuyas expresiones son:

$$b_1 = 1 + \frac{2R}{p+1} \left(1 - \frac{S}{R} p\right)$$

$$c_1 = -\frac{2R}{p+2} \left[1 - \frac{S}{R} (p+1)\right]$$

$$\tilde{C}_1^k = C_1^k + \frac{2R(1+S/R)}{(p+1)(p+2)} c^A$$

$$a_{M-1} = -\frac{2R}{q+2} \left[1 + \frac{S}{R} (q+1)\right]$$

$$b_{M-1} = 1 + \frac{2R}{q+1} \left(1 + \frac{S}{R} q\right)$$

$$\tilde{C}_{M-1}^k = C_{M-1}^k + \frac{2R(1-S/R)}{(q+1)(q+2)} c^B,$$

donde nuevamente se comprueba que para $p=0$ y $q=0$ resultan las mismas expresiones que para los restantes elementos de la matriz, que corresponden a puntos equidistantes.

Si, en cambio, se impone la condición de contorno de flujo nulo en el borde izquierdo, los elementos de la primera fila de la matriz deberán ser modificados. El problema se formula del

mismo modo que se hizo en la sección 3.4, de donde resulta que la concentración c^A depende de las concentraciones en los nodos más próximos a través de la ecuación (3.30) y, por lo tanto, varía en cada paso temporal. El valor de C_0 se calcula, como en la sección 3.4, con la ecuación (3.31). Los nuevos elementos de matriz se obtienen al reemplazar esta expresión en (3.35) para $i=1$

$$b_1 = 1 + \frac{2R[1-2(p+1)S/R]}{2p+3}$$

$$c_1 = - \frac{2R[1-2(p+1)S/R]}{2p+3}$$

$$\tilde{C}_1^k = C_1^k.$$

En forma similar, si se impone la condición de flujo nulo sobre el contorno derecho, de (3.32) y (3.33) se obtienen c^B y C_M . Los elementos de la última fila de la matriz resultan:

$$a_{M-1} = - \frac{2R[1+2(q+1)S/R]}{2q+3}$$

$$b_{M-1} = 1 + \frac{2R[1+2(q+1)S/R]}{2q+3}$$

$$\tilde{C}_{M-1}^k = C_{M-1}^k$$

El análisis de las condiciones de convergencia del esquema implícito en coordenadas cartesianas puede evitarse si comparamos la ecuación de difusión (3.35) con su correspondiente en coordenadas cilíndricas (3.17). Ambas se diferencian en el término de primer orden, cuyo coeficiente es $-\nu$ en coordenadas cartesianas y $-(\nu-D/r)$ en coordenadas cilíndricas. El análisis que hicimos en la sección 3.4.2.1, que nos condujo a la condición $|Q| < 1$ con $Q = -(\nu-D/r)\Delta r/2D$, puede trasladarse al problema plano con sólo cambiar $\nu-D/r$ por ν . Nuevamente, esto impone una limitación sobre los valores de Δr , pero al reemplazar los parámetros por sus valores en casos reales, vemos que la condición no es restrictiva.

3.6 Otros esquemas implícitos

Además de los esquemas que acabamos de discutir, existen otros, también implícitos, que convergen para cualquier valor de R y consisten en un promedio pesado entre los esquemas explícito e implícito de las secciones 3.4.1 y 3.4.2, es decir, entre las representaciones en diferencias finitas en los instantes $k\Delta t$ y $(k+1)\Delta t$. Se introduce un parámetro real η en el rango $0 < \eta < 1$ y las derivadas parciales espaciales de primero y segundo orden se escriben como

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_i^{k+1} = \frac{\eta (C_{i+1}^{k+1} - C_{i-1}^{k+1}) + (1-\eta) (C_{i+1}^k - C_{i-1}^k)}{2\Delta x}$$

$$\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]_i^{k+1} = \frac{\eta (C_{i+1}^{k+1} - 2C_i^{k+1} + C_{i-1}^{k+1}) + (1-\eta) (C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i-1}^k)}{\Delta x^2}$$

Cuando $\eta=0$ se obtiene el esquema explícito y cuando $\eta=1$ se obtiene el esquema implícito puro.

El error de truncamiento τ resulta ser una función del parámetro η de manera tal que cuando $\eta \neq 1/2$ ese error es un infinitésimo del orden de $\Delta t + \Delta x^2$, pero para $\eta=1/2$ se transforma en $O(\Delta t^2 + \Delta x^2)$ [Isa66]. Este caso especial constituye el método conocido como de Crank-Nicolson, en el que las diferencias finitas están centradas alrededor de $t + \Delta t/2$.

3.7 Conclusiones

A excepción de los casos simples como los mostrados en el Capítulo 2, las soluciones analíticas, si existen, suelen presentar dificultades cuando se las quiere aplicar a casos prácticos. Los métodos numéricos permiten resolver ecuaciones diferenciales cualesquiera, transformándolas en ecuaciones algebraicas.

El método más adecuado para resolver las ecuaciones de difusión es el de diferencias finitas. Se desarrollaron versiones explícita e implícita de este método para poder resolver una ecuación de difusión que contiene un término convectivo, tanto para

simetría plana como cilíndrica. Se analizaron las condiciones de convergencia de los esquemas y se vio que el error de truncamiento tiende a cero a medida que se refina la grilla, con la misma velocidad con que lo hace en los esquemas conocidos que se usan para resolver la ecuación de difusión sin término convectivo. El error es un infinitésimo del orden de $(\Delta t + \Delta x^2)$.

Se analizó particularmente el problema cilíndrico y se encontró que en el esquema explícito la convergencia está garantizada si $\Delta t \leq 2\Delta x^2/D$, condición que limita la elección del paso de tiempo a valores pequeños. En cambio, en el esquema implícito, para asegurar la convergencia sólo es necesario que se satisfaga una condición muy débil sobre el paso espacial.

Capítulo 4

Discusión acerca del uso de la constante parabólica en transitorios

Durante los últimos tiempos se ha dedicado un esfuerzo considerable al estudio del comportamiento de los materiales del núcleo de un reactor de potencia a muy altas temperaturas. El propósito es, por un lado, obtener materiales con mejor rendimiento bajo condiciones extremas y, por otro lado, conocer los procesos de degradación durante su utilización continuada y en condiciones de accidente.

Estos estudios hacen posible la elección de materiales más adecuados tanto por sus características individuales como por su compatibilidad con los demás componentes del núcleo. De esta manera se intenta mejorar el funcionamiento del núcleo en condiciones normales así como ampliar los márgenes de seguridad aún en caso de accidente.

Debido a la necesidad de conocer el estado del núcleo del reactor en cada instante durante un accidente, en diferentes laboratorios se llevan a cabo experimentos complejos y de alto costo que simulan accidentes hipotéticos. Para predecir el resultado posible de esos experimentos, se desarrollan códigos de cálculo

que a su vez son validados por los experimentos. Esos códigos deben incluir las interacciones de los diferentes materiales del núcleo entre sí, con el refrigerante y con el recipiente.

En todas las interacciones entre materiales a altas temperaturas están involucrados procesos de difusión y se hace necesario simular con precisión la cinética de esos procesos durante un régimen de temperatura variable. Sin embargo, muchos códigos que simulan la fusión del núcleo usan como datos las constantes cinéticas obtenidas en experimentos isotérmicos, los que son bien representados por soluciones analíticas de la ecuación de difusión.

Un procedimiento alternativo, que creemos es el correcto, consiste usar métodos de cálculo numérico para resolver las ecuaciones de difusión en cada instante y para calcular el movimiento de las interfases de acuerdo con la condición de Stefan. Para efectuar este tipo de cálculo hemos desarrollado el código DISOL cuyas características se describen más adelante. Se intenta con esto mostrar las diferencias entre ambos métodos para describir la cinética de la interacción durante un régimen de temperatura variable.

4.1 Método analítico aproximado

En un proceso isotérmico, bajo ciertas condiciones particulares de contorno (concentraciones constantes en las fronteras de las fases), el gráfico de δ^2 en función de t es una línea recta que pasa por el origen (donde δ simboliza el espesor de una dada fase y t el tiempo transcurrido hasta alcanzar ese espesor), de manera que la pendiente $K_p = \delta^2/t$, es una constante para cada temperatura, como en los ejemplos del Capítulo 2. Esta es la razón por la que estos procesos se describen como *cinéticas parabólicas*. Por otra parte, la dependencia de K_p con la temperatura es tal que $\ln(K_p)$ verifica una relación lineal con $1/T$. Es usual representar esta dependencia en un gráfico de Arrhenius como el de la Figura (4.1). Se verifica una relación similar cuando se considera la masa de la sustancia difundente en una dada fase.

En muchos códigos de simulación y en algunos trabajos de in-

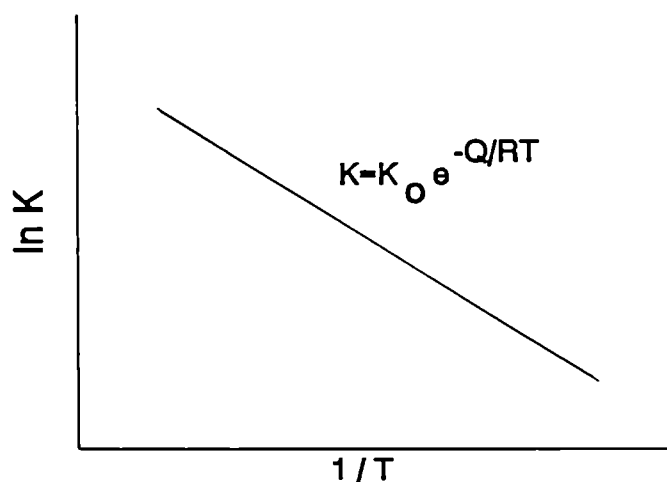


Figura (4.1) Gráfico de Arrhenius de la constante parabólica.

vestigación, como por ejemplo [Uet89], se supone que aún durante un transitorio de temperatura el sistema está bien representado por la recta de la Figura (4.1). El procedimiento usual consiste en transformar el transitorio de temperatura descrito por una ley del tipo $T=T_0+St$, en la que S es la velocidad de calentamiento o enfriamiento, en una sucesión de escalones isotérmicos cada uno de duración Δt , donde el h -ésimo escalón corresponde a la temperatura T_h , como se muestra en la Figura (4.2). Durante el primer intervalo la cinética está descrita por

$$\delta^2 = K_p(T_1) t$$

hasta que alcanza en $t=\Delta t$ el valor

$$\delta_1^2 = K_p(T_1) \Delta t$$

En ese instante la temperatura cambia a T_2 y δ^2 sigue la ley

$$\delta^2 = \delta_1^2 + K_p(T_2) (t - \Delta t)$$

En $t=2\Delta t$ se tiene

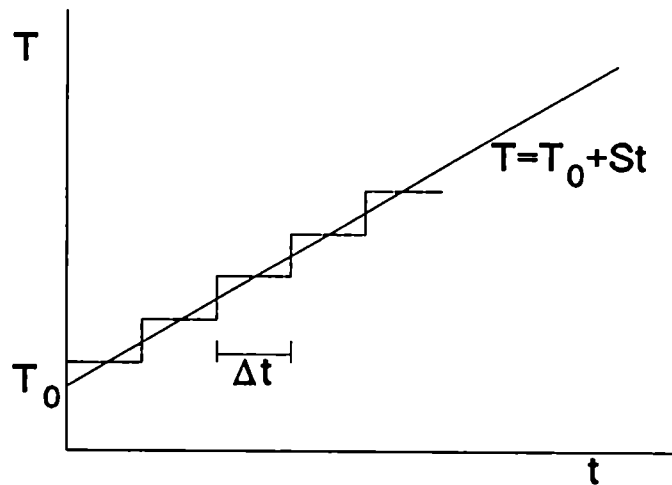


Figura (4.2) Transitorio de temperatura y escalones isotérmicos de ancho Δt .

$$\delta_2' - \delta_1' + K_p(T_2) \Delta t = [K_p(T_1) + K_p(T_2)] \Delta t$$

Al cabo de un tiempo $t = n\Delta t$ el espesor total es

$$\delta_n^2 = \sum_{h=1}^n K_p(T_h) \Delta t \quad (4.1)$$

Este procedimiento está ilustrado en la Figura (4.3) en la que la línea gruesa representa el resultado de la variación de temperatura por escalones de la Figura (4.2).

La dificultad principal en este análisis consiste en que no tiene en cuenta adecuadamente la historia del material. La línea gruesa de la Figura (4.3) refleja que cuando se establece una nueva temperatura constante, la capa continúa creciendo a partir del espesor ya alcanzado. En este sentido, los estadios previos del proceso parecen haber sido tenidos en cuenta. Pero la suposición de que la cinética cambia instantáneamente de velocidad para seguir un segmento de la misma pendiente que la cinética isotérmica no es estrictamente correcta. En realidad, si la temperatura

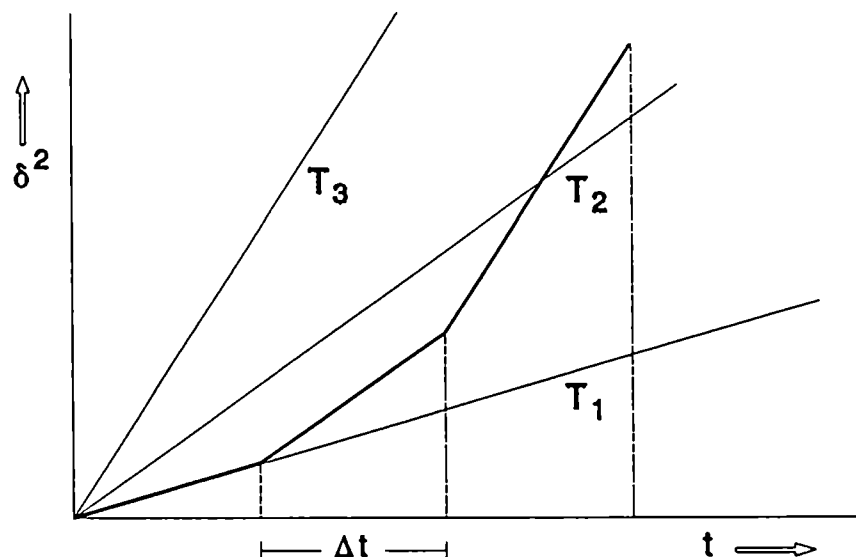


Figura (4.3) Cinética de una interfase a diferentes temperaturas constantes $T_1 < T_2 < T_3$.

varía por escalones, la cinética tiende a parecerse a la isotérmica si la nueva temperatura constante se mantiene por un tiempo suficientemente largo.

Las concentraciones en los contornos de las fases, que suponemos dadas por el correspondiente diagrama de equilibrio (condición de equilibrio local), son funciones complicadas del tiempo que expresamos como $c(T(t))$. Del mismo modo, el coeficiente de difusión en cada fase se expresa como $D(T(t))$. Se supone que al variar la temperatura, tanto $c(T(t))$ como $D(T(t))$ adoptan instantáneamente los valores que corresponden a la nueva temperatura. En cambio, el perfil de concentración $C(x,t)$ de la sustancia difundente en un dado instante es función no sólo de la temperatura instantánea sino también de la historia térmica.

La forma del perfil de concentración indudablemente determina la velocidad de la interfase, expresada por la ecuación de

Stefan. Esta es la razón por la cual preferimos utilizar un método de cálculo que tiene en cuenta este hecho, resolviendo el problema de difusión y de movimiento de interfaces en cada instante.

4.2. Método numérico. El código DISOL

Aunque el tratamiento que daremos a continuación es válido en general, está aplicado para el caso particular de la oxidación de Zr, tema en el que hemos acumulado alguna experiencia [Den81], [Den82], [Den83A], [Den83B], [Den88], [Den91] y sobre el que existe abundante información en la literatura [Paw74], [Rit77], [Saw77], [Paw79A], [Paw79B], [Paw81].

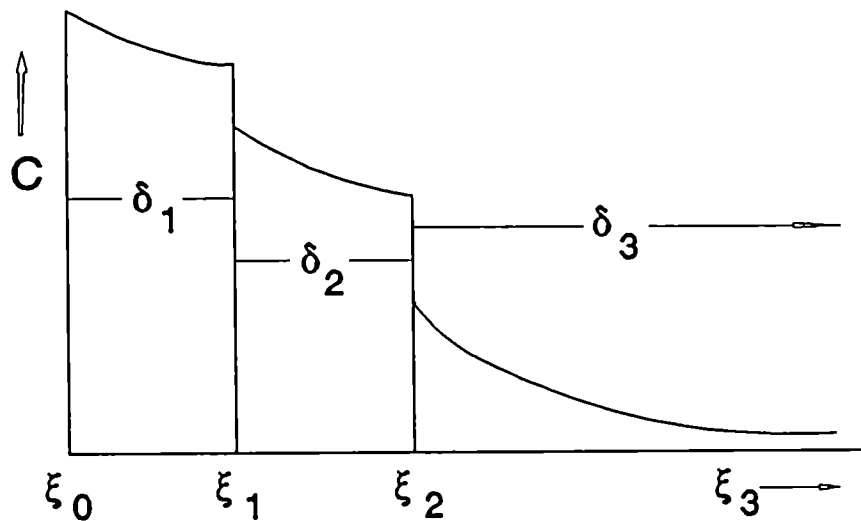


Figura (4.4) Representación esquemática del perfil de concentración de oxígeno en Zr oxidado a alta temperatura.

El código DISOL está diseñado para describir la evolución de las capas de ZrO_2 , α y β -Zr, mostradas esquemáticamente en la Figura (4.4), que se producen durante la oxidación a alta temperatura de Zr. La posición de cada interfase se denota con ξ_j y el ancho de cada fase con $\delta_j = \xi_j - \xi_{j-1}$ ($j=1, \dots, 3$).

El método de diferencias finitas que se usa en DISOL, descrito ya en el Capítulo 3, necesita de una solución inicial. Esta se obtiene en forma analítica, evaluándola en un cierto instante t_1 en el que se verifican las siguientes hipótesis: que la oxidación es isotérmica, que el coeficiente de difusión de oxígeno en todas las fases no depende de la concentración de oxígeno, que la provisión de oxígeno no se interrumpe, que las concentraciones de oxígeno en las interfases son constantes y están dadas por el diagrama de equilibrio binario Zr-O, que el proceso está controlado por la difusión de oxígeno, que la muestra se comporta frente a la difusión (al comienzo de la oxidación) como si fuera semiinfinita y que el problema puede ser descrito por una variable espacial unidimensional. Las ecuaciones de difusión, sus condiciones de contorno y sus soluciones analíticas en cada fase, bajo todas estas hipótesis, son las ya dadas en la sección 2.2.6.

Debido a la finitud del espesor de la muestra, al cabo de algún tiempo de oxidación la concentración en el plano central del material comienza a crecer por encima del valor correspondiente al Zr_y sin reaccionar. En consecuencia, el ancho de la fase β disminuye y puede llegar a desaparecer al cabo de suficiente tiempo de reacción. Al modificarse las condiciones de contorno, la solución analítica anterior deja de ser válida, pero el problema puede ser resuelto numéricamente.

El código también es capaz de simular numéricamente la disolución de la capa de óxido si se interrumpe la provisión de oxígeno.

Las soluciones numéricas son también necesarias cuando se requiere resolver el problema durante transitorios de temperatura. En este caso, y en todos aquellos en que no existe solución analítica, las relaciones parabólicas no son válidas y la definición del parámetro K debe ser modificada de modo que represente la pendiente del gráfico de δ^2 en función de t en cada instante.

Su expresión más general es

$$K_i = \frac{d\delta^2}{dt} \quad (4.2)$$

El subíndice i indica que éste es el *parámetro instantáneo de velocidad*. Se puede ver fácilmente que si K_i es constante, la ecuación (4.2) se transforma en δ^2/t que es la expresión para la constante parabólica dada más arriba para procesos isotérmicos.

A partir de la solución del problema de difusión en un dado instante, el procedimiento consiste en resolver en forma numérica el problema de Stefan y calcular las velocidades de las interfases, $d\xi_j/dt$. Se determina entonces la nueva posición de las interfases y el ancho de cada fase como la diferencia entre las posiciones de dos interfases consecutivas en un dado instante. El cuadrado del ancho de una fase en un cierto tiempo, menos el mismo calculado en el paso de tiempo anterior, y esta diferencia dividida por Δt da la evaluación numérica de K_i , de acuerdo con la ecuación (4.2).

4.3 Comparación entre resultados analíticos y numéricos

Para comparar los resultados de DISOL con los de experimentos isotérmicos, aplicamos la definición de K_i al óxido y a la fase α . Así

$$K_{i_{ox}} = \frac{d\delta_{ox}^2}{dt} = 2 \left(\frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_0}{dt} \right) \quad ; \quad K_{i_{\alpha}} = \frac{d\delta_{\alpha}^2}{dt} = 2 \left(\frac{d\xi_2}{dt} - \frac{d\xi_1}{dt} \right) \quad (4.3)$$

La Figura (4.5) muestra el transitorio de temperatura usado en DISOL. Consiste en un período inicial t_0 a temperatura constante T_m , seguido de un transitorio lineal de velocidad de calentamiento S hasta alcanzar la temperatura T_M . Sigue un período isotérmico t_0 a T_M y un transitorio lineal de enfriamiento de velocidad $-S$. Finalmente, otro intervalo isotérmico a T_m de duración suficiente para que el sistema alcance las condiciones de equilibrio isotérmico a la temperatura T_m . En los ejemplos que se presentan más adelante se usaron los valores $T_m=1000^\circ\text{C}$ y $T_M=1300^\circ\text{C}$.

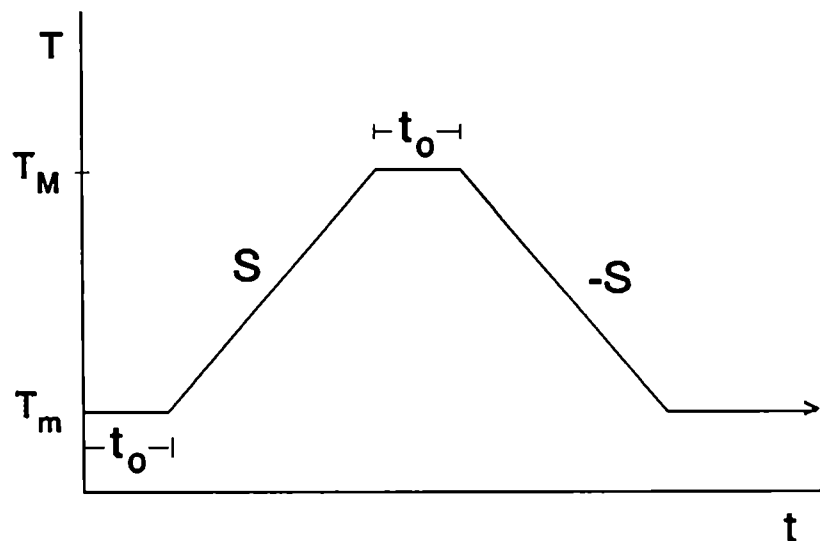


Figura (4.5) Transitorio de temperatura usado en DISOL

Los diferentes regímenes transitorios se obtienen variando t_0 y S . En las Figuras (4.6) a (4.9) se comparan los valores instantáneos de K_{i_α} y $K_{i_{ox}}$ con los correspondientes valores isotérmicos K_{p_α} y $K_{p_{ox}}$. Las flechas trazadas junto a las curvas de K_i indican el sentido en que tiene lugar el proceso. Las ramas inferiores en general corresponden al calentamiento y las superiores al enfriamiento.

La característica más saliente es que en general los parámetros instantáneos de velocidad, al representarlos como $\ln(K_{i_{ox}})$ o $\ln(K_{i_\alpha})$ en función de $1/T$, se apartan de las correspondientes líneas isotérmicas de $K_{p_{ox}}$ y K_{p_α} y siguen un camino curvo.

En la mayoría de los casos K_i toma valores similares o inferiores a los de K_p durante el transitorio de calentamiento y crece a valores superiores durante el enfriamiento. Una vez que el sistema vuelve a T_m , $\ln(K_i)$ tiende a cerrar el lazo indicando que el sistema se aproxima al régimen isotérmico.

Las Figuras (4.6).a y (4.7) fueron obtenidas para un mismo

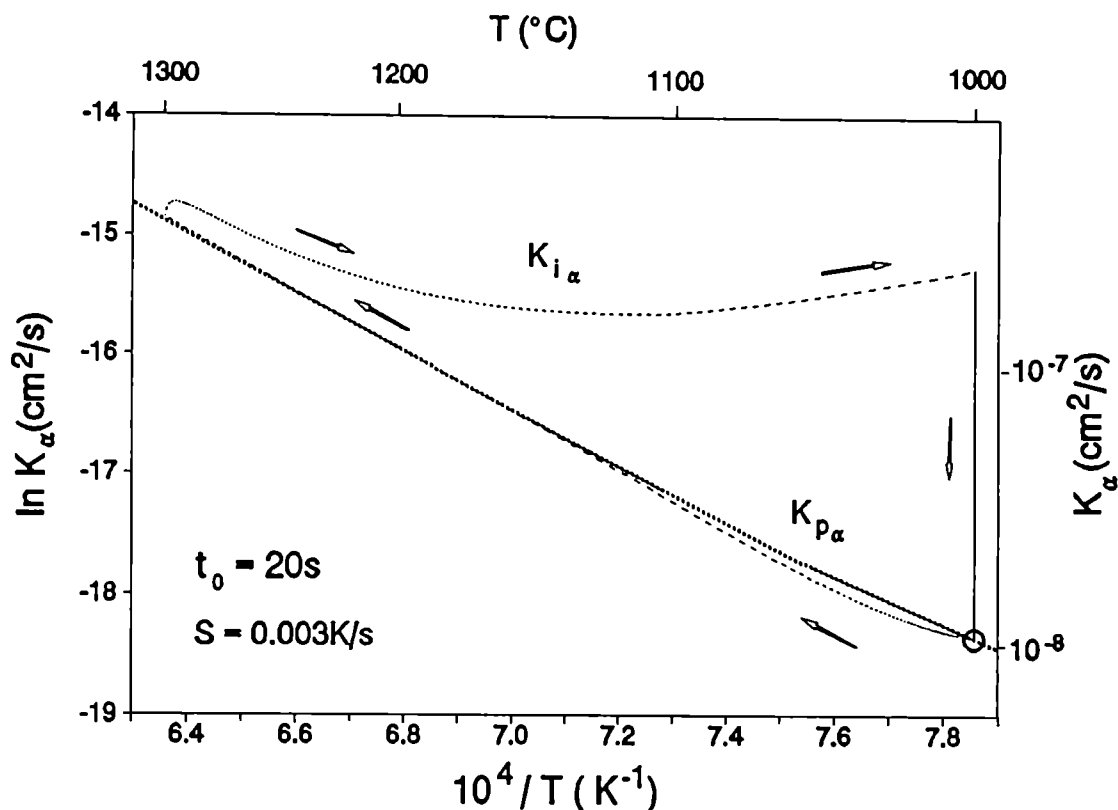


Figura (4.6).a Comparación entre $K_{i\alpha}$ y $K_{p\alpha}$ para $t_0=20\text{s}$ y $S=0.003\text{K/s}$.

valor de $t_0=20\text{s}$ y para distintos valores de S , de 0.003 y 3K/s respectivamente. Durante el calentamiento, la curva de $\ln(K_{i\alpha})$ se mantiene próxima a la línea isotérmica excepto en el tramo inicial, en el que aquella toma valores inferiores a los de ésta. El corrimiento es más notable cuanto más alta es la velocidad de calentamiento. La observación del diagrama de equilibrio Zr-O nos permite hacer una interpretación de este hecho. Las concentraciones de equilibrio a ambos lados de la interfase α/β (ξ_2 en la Figura (4.4)) dependen de la temperatura en la forma dada por la ecuación (2.31). Al crecer T , crece la concentración de oxígeno a ambos lados de ξ_2 . Si la difusión tiene tiempo de actuar, todo el perfil de concentración en las fases α y β se acomoda a los nuevos valores en los contornos. Pero si el cambio de temperatura

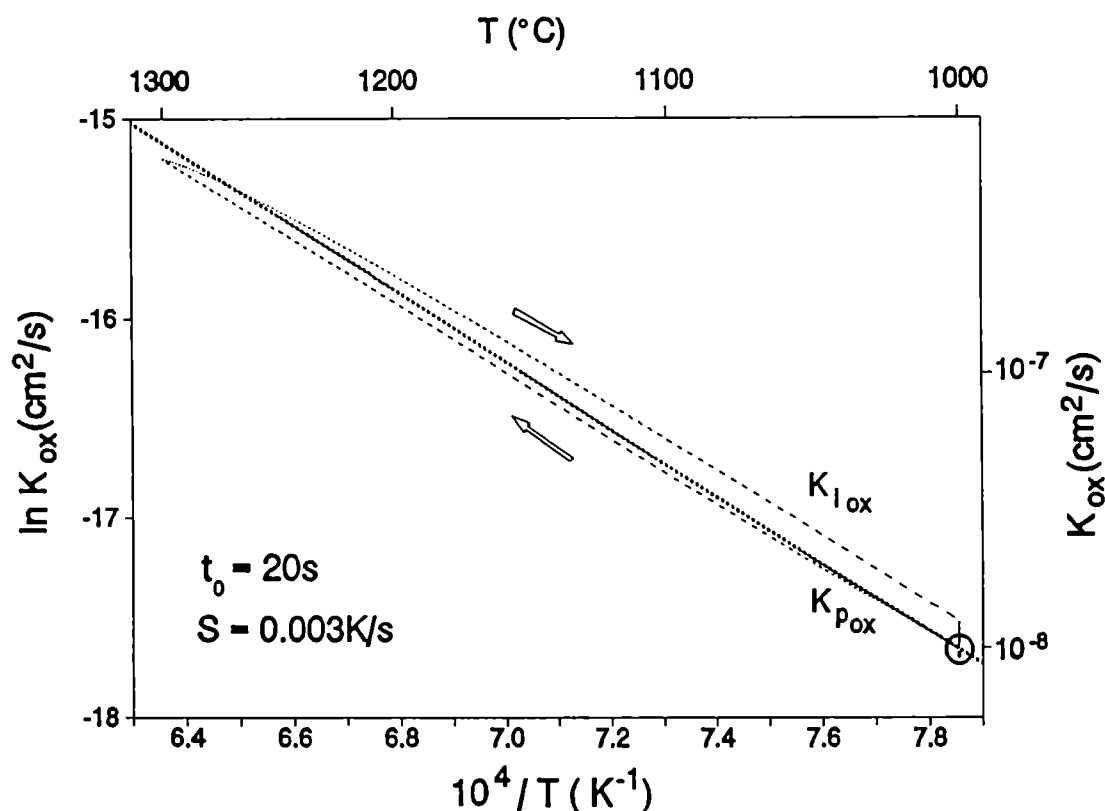


Figura (4.6).b Comparación entre $K_{i_{ox}}$ y $K_{p_{ox}}$ para $t_0=20s$ y $S=0.003K/s$.

es muy rápido, el gradiente de concentración en la fase α , que es negativo, disminuye en valor absoluto y el de la fase β , también negativo, aumenta en valor absoluto, de modo que la velocidad de ξ_2 disminuye con lo que también disminuye $K_{i_{\alpha}}$ (ecuación (4.3)). En cambio, la concentración de equilibrio en la interfase óxido/ α es prácticamente independiente de la temperatura por lo cual la curva de $\ln(K_{i_{ox}})$ se aparta poco de la línea isotérmica, como se ve en la Figura (4.6).b.

A una conclusión similar se llega a partir de las Figuras (4.8) y (4.9).a. En este caso, el material ha permanecido a la temperatura inicial durante un tiempo mayor ($t_0=2000s$) de modo que se generaron capas de óxido y de fase α más gruesas que en el caso anterior. Durante un calentamiento rápido, la disminución

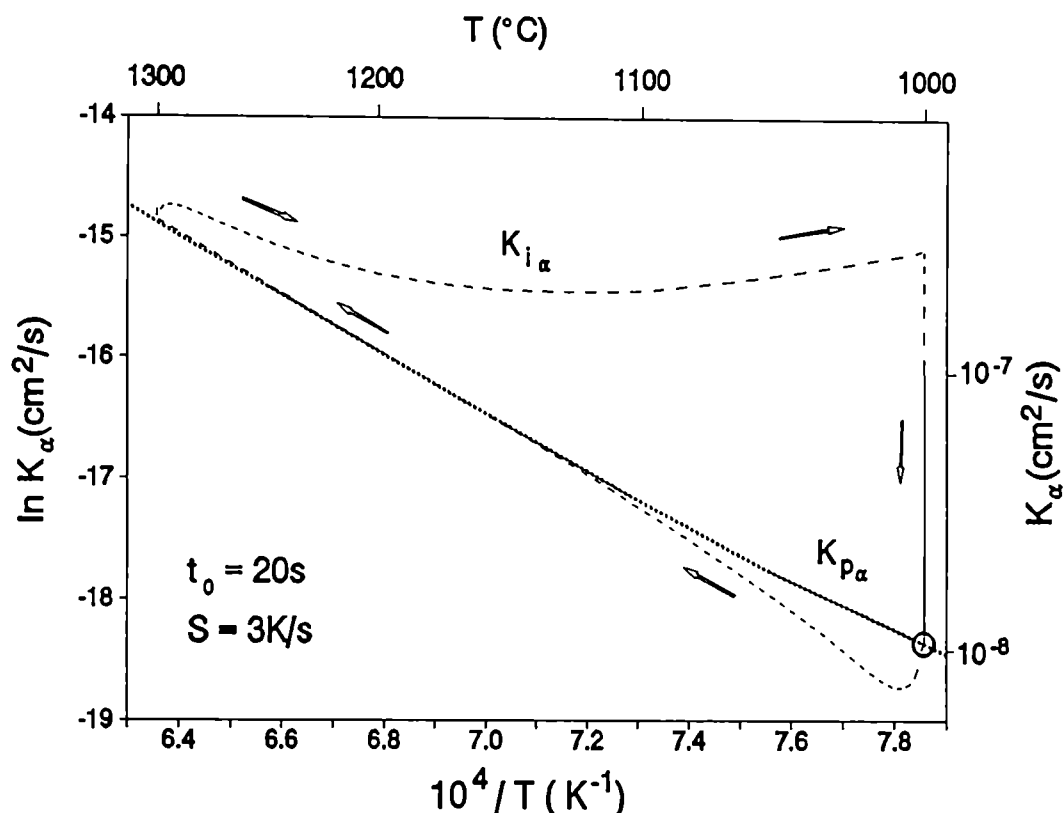


Figura (4.7) Id. Figura (4.6).a, para $t_0=20s$ y $S=3K/s$.

de $K_{i\alpha}$ es mucho más marcada. En el ejemplo de la Figura (4.9).a, el espesor de la fase α llega a disminuir hasta que $K_{i\alpha}$ se vuelve negativo. Estos valores naturalmente no pueden ser representados en escala logarítmica. En la Figura (4.9).a se ha elegido en forma arbitraria un valor mínimo de -20 para $\ln(K_{i\alpha})$.

En los cuatro ejemplos mostrados en las Figuras (4.6).a, (4.7), (4.8) y (4.9).a, se reconoce un comportamiento similar durante el período de enfriamiento. La curva de $\ln(K_{i\alpha})$ se aleja sensiblemente de la línea isotérmica y adopta valores más altos que los de ésta. La explicación que podemos dar de este efecto tiene también su origen en el diagrama de equilibrio. Mientras el material se enfría, las concentraciones en la frontera α/β disminuyen. El gradiente de concentración de oxígeno en la fase

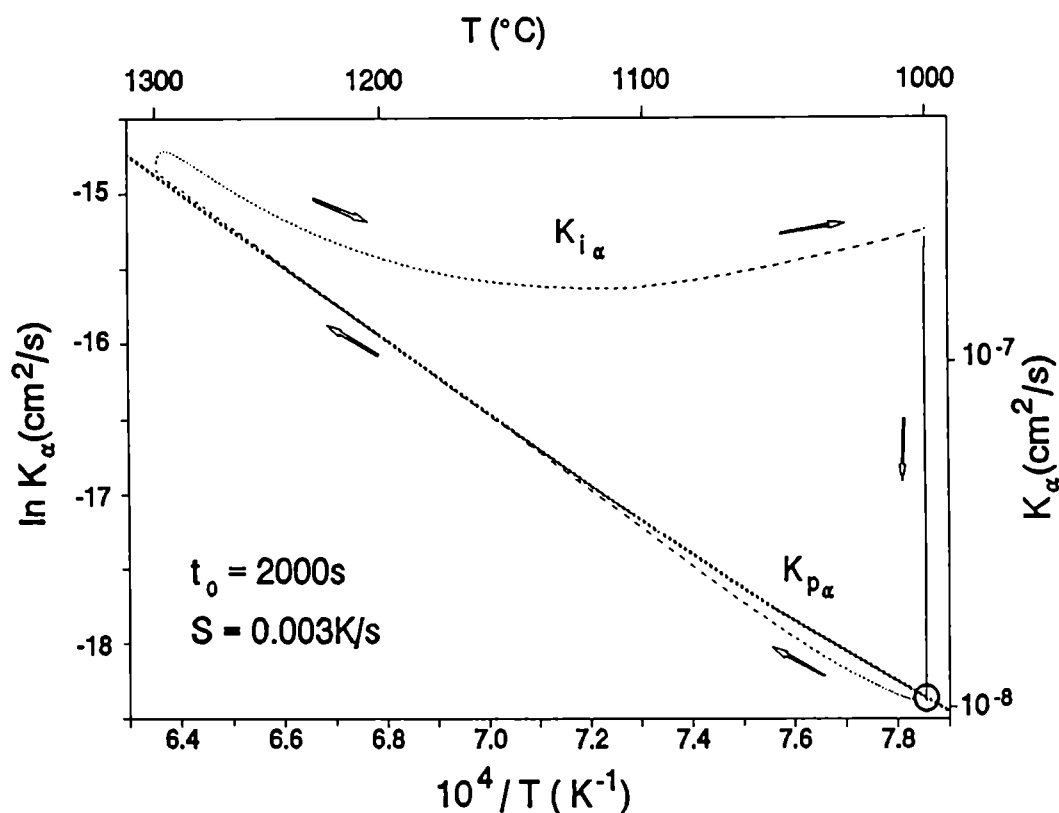


Figura (4.8) Id. Figura (4.6).a, para $t_0=2000s$ y $S=0.03^\circ C/s$.

α medido en ξ_2 aumenta su valor absoluto, en tanto que aquél en la fase β disminuye su valor absoluto y puede llegar a volverse positivo. En consecuencia, aumentan tanto la velocidad $d\xi_2/dt$ como $K_{i\alpha}$.

El efecto es más notable cuanto mayor sea el tiempo que el material permanece a la temperatura más alta y cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento.

La diferencia relativa entre $K_{i\alpha}$ y $K_{p\alpha}$ alcanza su máximo valor al final del período de enfriamiento y llega a ser de hasta el 80% en el caso mostrado en la Figura (4.9).a.

Todas estas singularidades indican que durante los transitorios de temperatura la fase α presenta un efecto de inercia frente a los cambios de temperatura. Tanto los coeficientes de difu-

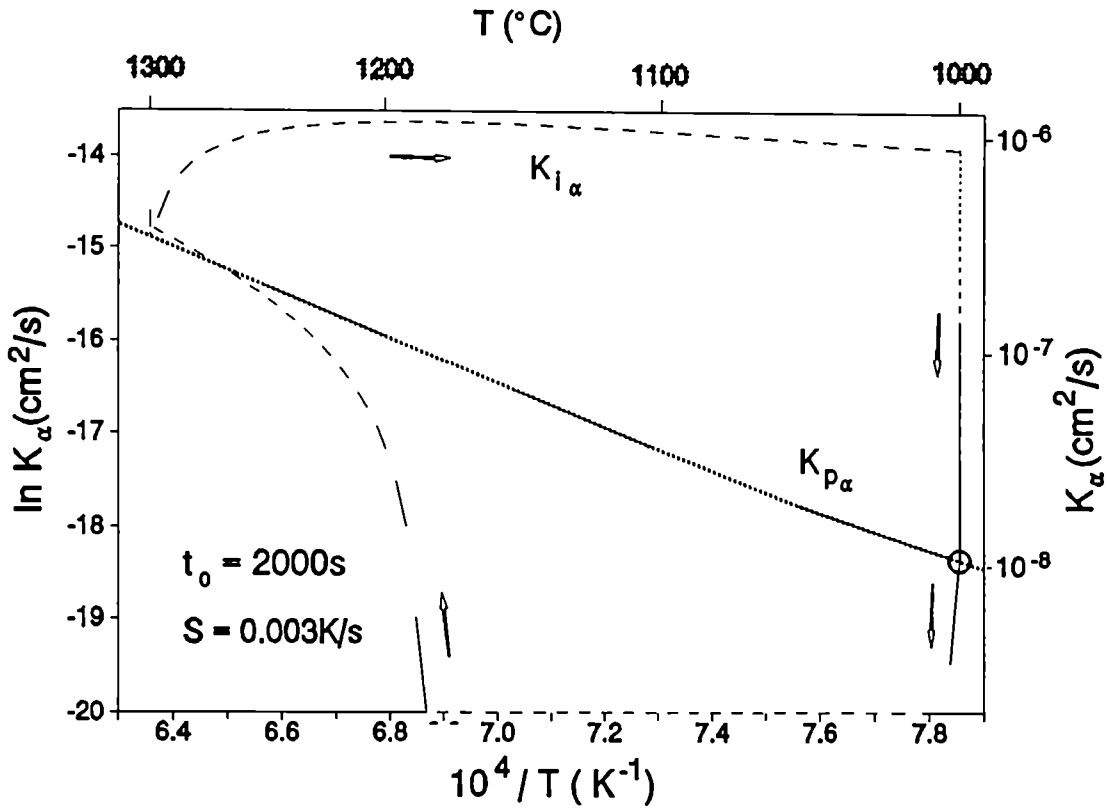


Figura (4.9).a Id. Figura (4.6).a, para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$.

si3n como las concentraciones de ox3geno en las interfases var3an instant3neamente con la temperatura pero, en cambio, el perfil de concentraci3n, especialmente el de la fase α , no puede seguir las variaciones de T .

En cuanto al óxido, sólo se han mostrado dos ejemplos ya que en los demás casos las curvas de $\ln(K_{i_{ox}})$ son similares a la de la Figura (4.6).b. Durante el primer tramo del calentamiento la curva se mantiene muy próxima a la línea isotérmica y se aparta levemente de ella a las temperaturas más altas. El apartamiento es más notable cuanto más alta es la velocidad de calentamiento. Esto se debe a que, al crecer la temperatura, crece levemente la concentración en la fase α medida en ξ_1 , como lo indica la ecuación (2.28). Si la fase α ya ha alcanzado un espesor considerable

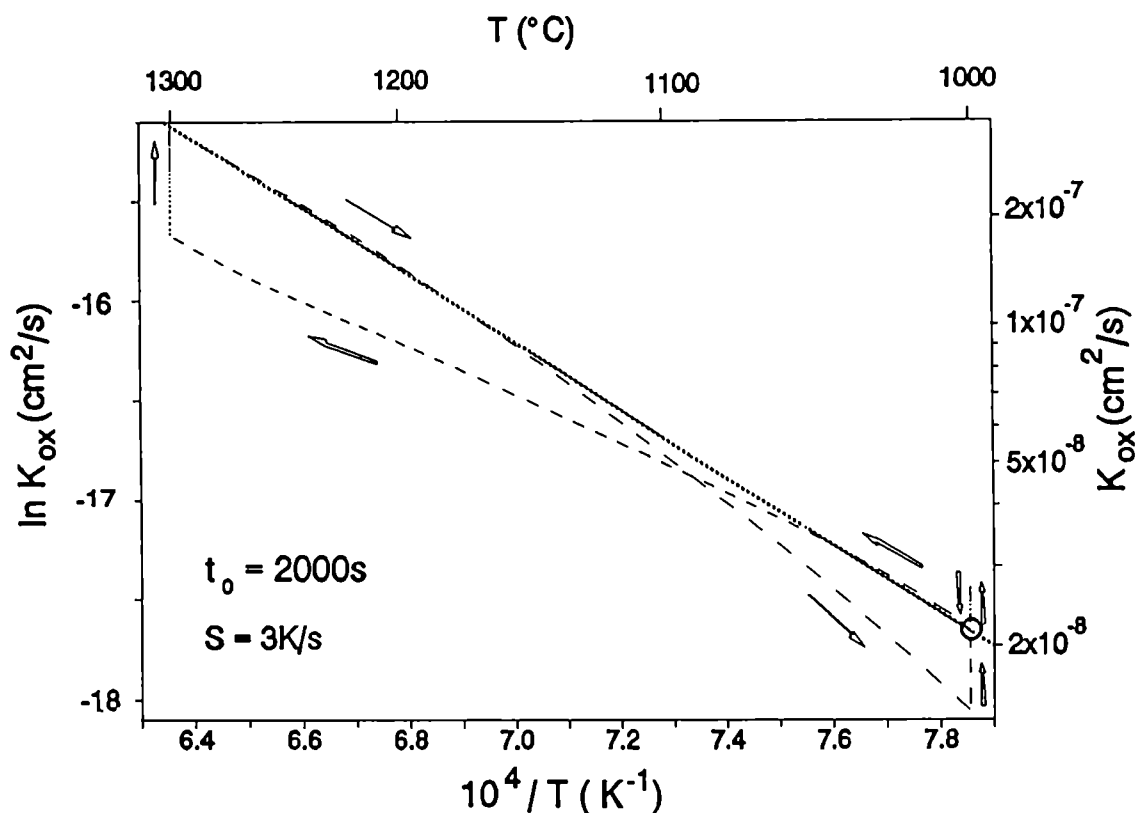


Figura (4.9).b Id. Figura (4.6).b, para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$.

(lo que sucede cuando t_0 es grande), la difusión no llega a entregar el oxígeno necesario en esa fase y el gradiente de concentración en ξ_1 aumenta. En consecuencia, la velocidad $d\xi_1/dt$ resulta menor que en un caso isotérmico y también lo es $\ln(K_{i_{ox}})$.

Si el material permanece un tiempo prolongado a la temperatura mayor, como en el ejemplo de la Figura (4.9).b, $K_{i_{ox}}$ alcanza el valor que corresponde a un tratamiento isotérmico a esa temperatura y el tramo de enfriamiento arranca desde la línea isotérmica.

Si al iniciarse el enfriamiento, el óxido ya ha alcanzado un espesor importante y, por consiguiente, el gradiente de concentración de oxígeno en el óxido es pequeño y también lo es el flujo de oxígeno que llega a ξ_1 . Si, además, la velocidad de en-

friamiento es elevada, la difusión, que disminuye junto con la temperatura, no alcanza a entregar a la interfase la cantidad de oxígeno necesaria y ésta se frena. Como resultado, $K_{i_{ox}}$ se hace más pequeño que $K_{p_{ox}}$. Ambos efectos, el del gran espesor del óxido y el de la alta velocidad de variación de la temperatura están presentes en el caso mostrado en la Figura (4.9).b donde los tramos de calentamiento y enfriamiento llegan a cruzarse.

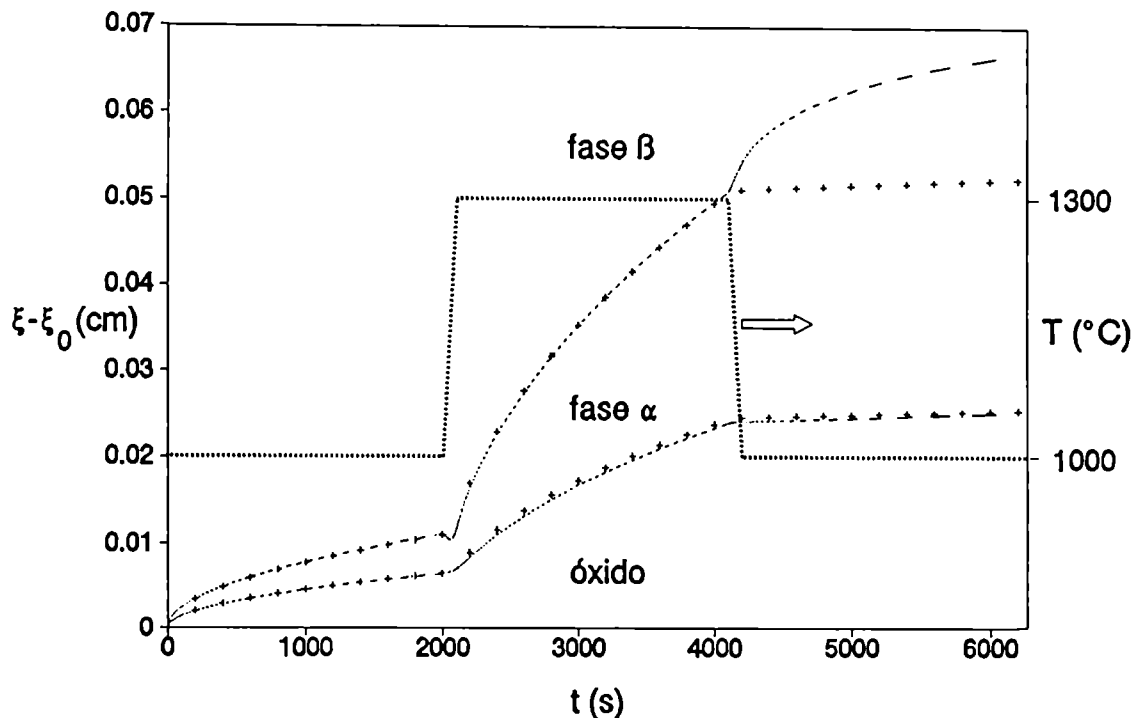


Figura (4.10) Posición instantánea de las interfases ξ_1 y ξ_2 medidas desde ξ_0 para $t_0=2000s$ y $S=3K/s$. — modelo de difusión; +++ método aproximado.

Pero, además de comparar los valores de K_i y K_p tanto para el óxido como para la fase α , es importante comparar los espesores de las fases calculados por ambos métodos. En la Figura (4.10) se representan las posiciones de las interfases óxido/ α (ξ_1) y α/β (ξ_2) medidas a partir de la interfase óxido/gas (ξ_0).

Las líneas de puntos fueron obtenidas por el cálculo numérico de difusión y las cruces por el método aproximado. Se ha superpuesto el transitorio térmico.

El ajuste entre ambos tipos de curvas es muy bueno salvo en dos regiones. Por un lado, el método aproximado no da cuenta del retroceso de la interfase (ξ_2) al iniciarse la rampa de calentamiento. Este retroceso, que se desarrolla en una distancia pequeña, abarca un rango bastante extendido de temperatura y es responsable de la gran disminución de $K_{i\alpha}$, amplificada por la escala logarítmica, que se observa en la Figura (4.9).a.

Pero la discrepancia más significativa aparece en el período isotérmico final. En el método aproximado se supone que al recuperar el sistema la temperatura inicial T_m , la cinética retoma el régimen parabólico correspondiente a esta temperatura. Dado que el sistema estuvo sometido a temperaturas más altas, las fases alcanzaron espesores equivalentes a los que lograría permaneciendo a T_m durante un tiempo mucho mayor. Es por esto que la línea de cruces del tramo final corresponde a un segmento de una parábola de la misma curvatura que la del primer tramo, pero tomado de una zona mucho más adelante en el tiempo. El método numérico, en cambio, es capaz de seguir instante a instante las variaciones de la temperatura. El sistema conserva la "memoria" de sus estados anteriores a través de la distribución de soluto $C(x,t)$ y cuando se alcanza la temperatura T_m la fase α continúa creciendo a alta velocidad. Es en el tramo de enfriamiento donde se manifiestan de manera importante las diferencias entre ambos procedimientos de cálculo.

4.4 Conclusiones

El método de cálculo que hemos llamado aproximado representa a un sistema que sigue instantáneamente las variaciones de temperatura, es decir, un sistema con velocidad infinita de respuesta. Esto significa que el sistema adquiere inmediatamente los perfiles de concentración y los espesores de las fases correspondientes al valor instantáneo de la temperatura. Los sistemas reales

no se comportan de este modo. Por el contrario, necesitan de un cierto tiempo finito para alcanzar esos perfiles de concentración. Este tiempo de retardo está gobernado por los coeficientes de difusión en las diversas fases. Las Figuras (4.6) a (4.9) ponen en evidencia la influencia de la historia térmica en el comportamiento instantáneo de la cinética del sistema.

La Figura (4.10) indica que cuando los valores isotérmicos de K se usan durante transitorios, se producen errores significativos en la estimación del espesor de la capa α . En cambio, el espesor del óxido está bien representado por el modelo aproximado. Dado que la fase α es frágil, el error en la determinación de su espesor puede conducir a un diagnóstico equivocado respecto del comportamiento mecánico de una vaina de Zry oxidada.

Por las razones enunciadas es conveniente resolver las ecuaciones de difusión en cada instante y calcular el movimiento de las interfases de acuerdo con la condición de Stefan para lo cual es necesario desarrollar códigos numéricos.

Capítulo 5

El código HITO

El código HITO está diseñado para simular la interacción química de Zry con UO_2 y H_2O que ya fuera descrita en el Capítulo 1. El nombre del código procede de la frase "HIGH Temperature Oxidation" ya que las reacciones químicas en ambas caras son debidas exclusivamente, en el caso de la interacción Zry/ H_2O , o en forma preponderante, en el caso de la interacción Zry/ UO_2 , a la entrada de oxígeno a la red de circonio. El programa de cálculo contiene tanto la solución analítica mostrada en la sección 2.5 como la resolución numérica que se explicó en la sección 3.4.3.

El código consiste fundamentalmente en la determinación del perfil de concentración de oxígeno en todo el material, que se obtiene resolviendo la ecuación de Fick en cada fase y en cada instante t . Por medio de la ecuación de Stefan se calcula la velocidad de cada interfase. Se determina luego el valor del intervalo de tiempo Δt para que alguna de las interfases alcance el nodo más cercano, con lo que se obtiene la nueva posición de cada interfase en el instante $t+\Delta t$. Se deja actuar la difusión durante el intervalo Δt y se evalúa el perfil de concentración en $t+\Delta t$. El cálculo se repite una y otra vez hasta que se satisfaga la condición elegida que indique el fin del experimento.

5.1 Estructura del programa de cálculo

5.1.1 La solución analítica inicial

El método de diferencias finitas requiere de una solución inicial para comenzar a iterar y resulta ventajoso generarla en forma analítica. Esta solución se obtiene, por simplicidad, resolviendo el problema de difusión como si fuera de simetría plana. Para que esta aproximación no introduzca un error de significación, el cálculo analítico debe hacerse para un tiempo de oxidación pequeño. Se supone para esto que el primer tramo del transitorio de calentamiento puede ser reemplazado por un período isotérmico equivalente, es decir, que produzca la misma oxidación. Se trata entonces de determinar la duración de dicho isotérmico equivalente, la posición de las interfases al cabo de ese tiempo y el perfil de concentración en ese instante.

5.1.1.1 Cálculo del tiempo inicial equivalente

En el *Capítulo 4* se vio cual es la magnitud del error que se comete al tratar a un transitorio de temperatura como si fuera una sucesión de n tramos isotérmicos de duración Δt a las temperaturas T_i . Se vio asimismo que ese error es poco significativo durante el transitorio de calentamiento.

La ecuación (4.1) da el cuadrado del espesor que alcanza una dada capa al cabo de una sucesión de períodos isotérmicos. El tiempo necesario (t_{eq}) para alcanzar el mismo espesor en un proceso isotérmico a la temperatura T_a se puede calcular a través de la relación

$$K(T_a) t_{eq} = \sum_{i=1}^n K(T_i) \Delta t$$

Recordando la expresión de Arrhenius para K ($K=K_0 e^{-Q/RT}$), se llega a

$$t_{eq} = \Delta t \cdot e^{Q/RT_s} \sum_{i=1}^n e^{-Q/RT_i}$$

De esta expresión resulta que elevar la temperatura desde 0 hasta $T_a=1000^\circ\text{C}$ en 100s (a una velocidad $S=10^\circ\text{C/s}$) equivale a un isotérmico a 1000°C de $t_{eq}=6.88\text{s}$ de duración. En el cálculo se tomó una energía de activación $Q=175000\text{J/mol}$, que es un valor típico para la oxidación de Zr, aunque se observó que cambios importantes en este parámetro no modifican significativamente el valor de t_{eq} . Se tomó, asimismo, un incremento Δt de 2s. Si bien valores más bajos de Δt deberían originar menor error de cálculo, se vio que disminuyéndolo a la mitad, el valor de t_{eq} se modifica sólo en un 1%.

El código calcula la solución analítica inicial a $T=1000^\circ\text{C}$ y $t=6.88\text{s}$. A partir de allí actúa el cálculo numérico.

5.1.1.2 Cálculo de los coeficientes de difusión y concentraciones en las interfases. Subrutina DC

Los coeficientes de difusión y las concentraciones en las interfases se calcularon para la temperatura de 1000°C de acuerdo con las expresiones dadas en las secciones 2.3 y 2.4.

5.1.1.3 Cálculo de las posiciones de las interfases. Subrutina GAMMA

La posición de las interfases se determina en forma analítica a partir de las constantes γ que se calculan usando las ecuaciones (2.19), (2.20) y (2.40)-(2.43), para lo cual sólo es necesario conocer los coeficientes de difusión y las concentraciones en los contornos de cada fase.

5.1.1.4 Elección de la grilla espacial en cada fase. Subrutina DELTA

Una de las dificultades que fue preciso resolver está ligada con el hecho de que los espesores de las diversas fases sean muy distintos. Esto hace que no sea adecuado elegir una única grilla para todas las fases. En efecto, un espaciado pequeño haría que en la fase más delgada se logre una buena precisión pero, al mismo tiempo, el número de puntos en la fase más gruesa se volvería muy grande y el tiempo de cálculo se haría innecesariamente elevado. En el otro extremo, una grilla gruesa daría un tiempo de cálculo razonable pero la pérdida de precisión en las fases más delgadas haría peligrar la confiabilidad de los resultados. Se optó entonces por elegir una grilla diferente en cada fase, acorde con el grosor de cada una.

Las fases se numeran con el índice j . Se calcula el ancho de cada fase, δ_j , y se busca el menor de todos ellos, δ_{j_m} , donde j_m es el índice que identifica a la fase más estrecha. Para tener una primera estimación del ancho de la grilla de esta fase, se parte de un ancho de referencia de 1 cm y se toman fracciones decimales decrecientes hasta encontrar un valor $d=10^{-n}\text{cm}<\delta_{j_m}$, donde n es un entero positivo.

Para elegir el espaciado Δx_{j_m} en la fase más delgada se adoptó como criterio que el número de nodos se ubique entre 16 y 40. El rango de valores posibles de δ_{j_m} se dividió en tres zonas: $4d \leq \delta_{j_m} < 10d$, $2d \leq \delta_{j_m} < 4d$ y $1d \leq \delta_{j_m} < 2d$. En la primera zona se eligió $\Delta x_{j_m} = d/4$ con lo que el número de nodos verifica $16 \leq \delta_{j_m}/\Delta x_{j_m} < 40$. Análogamente en la segunda zona, $\Delta x_{j_m} = d/10$ y $20 \leq \delta_{j_m}/\Delta x_{j_m} < 40$, y en la tercera, $\Delta x_{j_m} = d/20$ y $20 \leq \delta_{j_m}/\Delta x_{j_m} < 40$.

Los espaciados Δx_j en las demás fases se eligen como múltiplos de Δx_{j_m} , de manera que el número de puntos sea también superior a 16 e inferior a 40. Para eso se calcula primero el cociente entre Δx_j y el ancho de referencia Δx_{j_m} ; si resulta superior a 160, se multiplica Δx_{j_m} por 10 y se efectúa nuevamente el cociente. Se repite el mismo procedimiento hasta que el cociente sea inferior a 160. Se compara entonces ese cociente con el número 40. Si es mayor, se multiplica el ancho de referencia por 2

tantas veces como sea necesario para que el cociente sea menor que 40.

5.1.1.5 Generación de la grilla espacial. Subrutina RED

Cada fase j se divide en intervalos regulares de amplitud Δx_j con lo que se determina una grilla en todo el dominio espacial.

Para el cálculo posterior resulta conveniente definir en cada fase un vector cuyas componentes sean las coordenadas x de los nodos de la grilla y con esos vectores generar una matriz que contenga a todos los nodos de todas las fases. Así, con x_{ij} designamos la posición del i -ésimo nodo de la j -ésima fase.

Para calcular la posición de cada nodo respecto del origen de coordenadas, comenzamos haciendo coincidir el primer nodo ($i=0$) de la fase I ($j=1$) con la interfase de la izquierda de esa fase (ξ_0). A partir de ese valor, sumamos Δx_1 tantas veces como sea posible hasta alcanzar o superar la posición de la siguiente interfase (ξ_1). El número de intervalos Δx_1 que se inscriben en la fase I se indica con M_1 . En general el nodo $x_{M_1 1} = \xi_0 + M_1 \Delta x_1$ no coincide con ξ_1 . Esa diferencia representa una fracción de la grilla Δx_1 que se calcula como $q_1 = (\xi_1 - x_{M_1 1}) / \Delta x_1$, como se señala en la Figura (3.4).

Si los espaciados Δx_j fueran todos iguales, la generación de los nodos sucesivos en las siguientes fases sólo consistiría en la repetición del procedimiento descrito hasta aquí, es decir en la suma reiterada de Δx_1 al nodo anterior. Pero, en general, esto no sucede y se hace necesario diseñar un algoritmo que contemple las dos posibilidades: $\Delta x_j > \Delta x_{j+1}$ y $\Delta x_j < \Delta x_{j+1}$. Vamos a particularizar el análisis para la interfase I/II ya que la extensión a cualquier interfase resultará inmediata.

Si $\Delta x_1 > \Delta x_2$, al nodo $x_{M_1 1}$ le sumamos Δx_2 tantas veces como sea necesario hasta superar ξ_1 . Este será el primer nodo de la fase II que indicamos con $x_{0 2}$. La distancia entre este nodo y ξ_1 , medida en unidades de Δx_2 la indicamos con $p_2 = (x_{0 2} - \xi_1) / \Delta x_2$ como

en la Figura (3.4).

Si, en cambio, $\Delta x_1 < \Delta x_2$, le sumamos Δx_2 a ξ_0 el número de veces necesario para sobrepasar ξ_1 . Este punto será el primer nodo de la fase II, x_{02} . El cálculo de p_2 se hace como el caso anterior. La generación de los demás nodos de la fase II prosigue igual a lo descrito para la fase I.

Este procedimiento, repetido en todas las fases, determina nuevos vectores M_j , p_j y q_j que representan en cada fase, respectivamente, el número de nodos (en rigor cada fase j contiene M_j+1 nodos numerados de 0 a M_j), la distancia entre el nodo x_{0j} y la interfase ξ_{j-1} y la distancia entre el nodo x_{M_jj} y la interfase ξ_j , ambas medidas como fracciones de Δx_j .

5.1.1.6 Generación del perfil inicial de concentración. Subrutina ANSOL

Ahora, con la matriz (x_{ij}) ya construida, se genera el perfil de concentración en todas las fases con las ecuaciones dadas en la sección 2.5, calculando la solución analítica en cada uno de los nodos en un dado instante, elegido igual a t_{eq} de la sección 5.1.1.1. Con los valores de la concentración se construye otra matriz (C_{ij}) en la que C_{ij} representa la concentración del i -ésimo nodo de la j -ésima fase, en correspondencia con la matriz (x_{ij}) . Las derivadas de cada una de las funciones concentración, obtenidas también en forma analítica y calculadas en las interfases, nos conducen a la determinación de la velocidad de cada interfase usando la ecuación de Stefan ya analizada en la sección 2.2.4.

5.1.2 El lazo de iteración

5.1.2.1 Cálculo del paso de tiempo. Subrutina MINIM

Si bien las interfases avanzan o retroceden cada una con su

propia velocidad, los desplazamientos de todas ellas se calculan para un mismo intervalo de tiempo Δt . El procedimiento adoptado para elegir Δt es el que sigue. Se determina, en primer lugar, el tiempo que necesita cada interfase por separado para alcanzar el nodo más cercano de la grilla. Se abren aquí cuatro posibilidades que dependen del signo de la velocidad v_j y de los tamaños relativos de los espaciados de las grillas Δx_j y Δx_{j+1} .

Para aquellas interfases ξ_j animadas de velocidad $v_j > 0$ se calcula, por un lado, el desplazamiento que debería sufrir la interfase hasta alcanzar el primer nodo de la fase a su derecha en la forma $p_{j+1}\Delta x_{j+1}$; esto significaría la desaparición del primer nodo de la fase $j+1$. Por otro lado, se calcula el desplazamiento necesario para que se genere un nuevo nodo en la fase de la izquierda en la forma $(1-q_j)\Delta x_j$. Se elige el menor de esos dos valores (s_m) y el tiempo necesario para recorrerlo se evalúa como $\Delta t_j = s_m/v_j$ donde está implícito que se ha considerado una aproximación a primer orden de la velocidad.

En particular, si la interfase es a la vez el primer nodo de la fase a su derecha ($\xi_j = x_{0j+1}$) o el último nodo de la fase a su izquierda ($\xi_j = x_{M_j j}$), esos desplazamientos coinciden con el espaciado de una u otra grilla.

En forma similar, para aquellas interfases ξ_j con velocidad $v_j < 0$ se calcula el desplazamiento necesario para que la interfase alcance el primer nodo de la fase a su izquierda como $q_j\Delta x_j$, lo que significaría la desaparición del último nodo de la fase j . Además, se calcula el corrimiento de la interfase para que se genere un nuevo nodo en la fase de la derecha en la forma $(1-p_{j+1})\Delta x_{j+1}$. Con el menor de ellos dos, s_m , se calcula el intervalo Δt_j , como en el caso anterior.

Una vez determinados todos los intervalos Δt_j , se elige el menor de todos ellos, Δt_m . De esta elección resulta que, cuando se determinen las nuevas posiciones de las interfases, sólo una de ellas coincidirá con un nodo de la grilla espacial. Las demás adoptarán posiciones intermedias entre dos nodos consecutivos. Los nuevos valores de q_j y p_{j+1} se obtienen a partir de los anteriores en la forma $q'_j = q_j + \Delta q_j$ con $\Delta q_j = v_j \Delta t_m / \Delta x_j$ y $p'_{j+1} = p_{j+1} + \Delta p_{j+1}$ con $\Delta p_{j+1} = v_j \Delta t_m / \Delta x_{j+1}$.

Cuando una interfase al desplazarse alcanza un nodo de la grilla, se modifica ya sea el número de puntos de la fase a su izquierda o el de la fase a su derecha o ambos, dependiendo del signo de la velocidad v_j . Algo similar ocurre cuando la interfase ξ_j ya coincide con un nodo de la grilla. Cada posibilidad debe ser analizada por separado.

Si $v_j > 0$ y $q'_j = 1$, es decir, si ξ_j alcanza una posición que coincide con un nodo de la fase a su izquierda (fase j), se habrá generado un nuevo nodo cuya abscisa es $x_{M'_j j} = x_{M_j j} + \Delta x_j$; el número de puntos pasa a ser $M'_j = M_j + 1$ y se hace $q'_j = 0$ para prepararse para la siguiente iteración. En el esquema a de la Figura (5.1) se muestra con línea llena el perfil en el tiempo t y con línea de puntos el perfil en el tiempo $t + \Delta t$.

Si $v_j > 0$ y ξ_j ya coincidía con el primer nodo de la fase $j+1$, es decir $p_{j+1} = 0$, el desplazamiento hace que este nodo desaparezca, lo que obliga a reenumerar las coordenadas y concentraciones de todos los demás (el nodo $i=1$ pasa a ser $i=0$, el nodo $i=2$ pasa a ser $i=1$, etc.); el número de puntos pasa a ser $M'_{j+1} = M_{j+1} - 1$. Esta situación se ejemplifica en el esquema b de la Figura (5.1). La distancia entre la nueva posición de la interfase y el primer nodo se determina como $p'_{j+1} = 1 - \Delta p_{j+1}$.

Estas dos coincidencias pueden ocurrir simultáneamente o no.

Si, en cambio, $v_j < 0$ y $p'_{j+1} = 1$, es decir, si ξ_j alcanza una posición que coincide con un nodo de la fase a su derecha (fase $j+1$), se habrá generado un nuevo nodo y el número de puntos pasa a ser $M'_{j+1} = M_{j+1} + 1$, como se indica en el esquema a de la Figura (5.2). Se hace necesario reenumerar las coordenadas y concentraciones de todos los nodos (el nodo $i=0$ pasa a ser $i=1$, el nodo $i=1$ pasa a ser $i=2$, etc.) y se debe generar un nuevo nodo de índice $i=0$ que se obtiene del anterior en la forma $x_{0j} - \Delta x_{j+1}$. Se iguala p'_{j+1} a 0 para prepararse para la siguiente iteración.

Si $v_j < 0$ y ξ_j ya coincidía con el último nodo de la fase j , es decir si $q_j = 0$, el retroceso de la interfase hace que este nodo desaparezca y el número de nodos de la fase j disminuya en 1, $M'_j = M_j - 1$, como se ve en el esquema b de la Figura (5.2). La distancia entre la nueva posición de la interfase y el último nodo se determina como $q'_j = 1 + \Delta q_j$, donde $\Delta q_j < 0$.

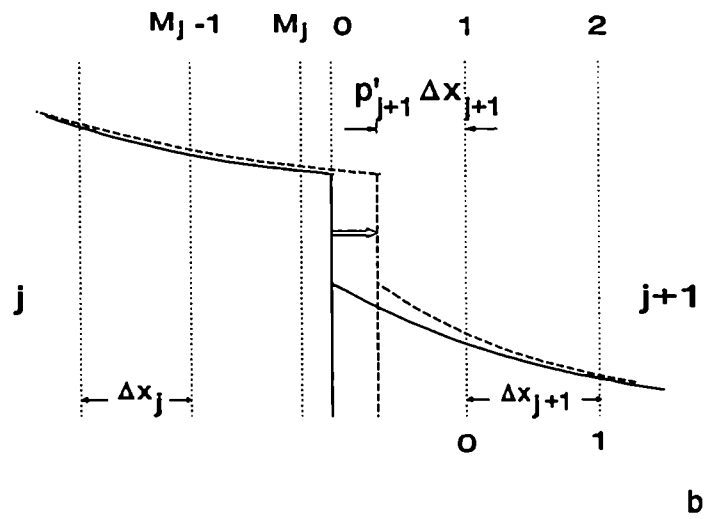
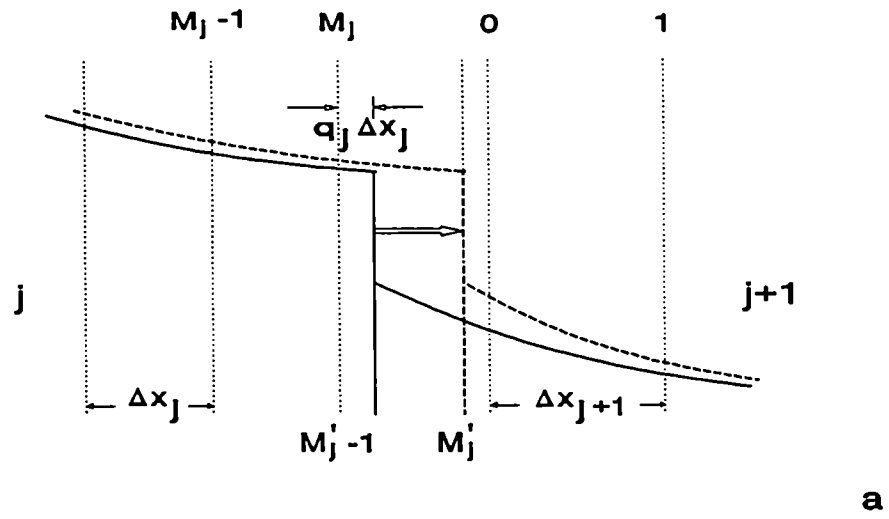


Figura (5.1) ξ_j tiene velocidad $v_j > 0$. a Generación de un nodo en la fase j . b Desaparición de un nodo en la fase $j+1$ y renumeración de los restantes.

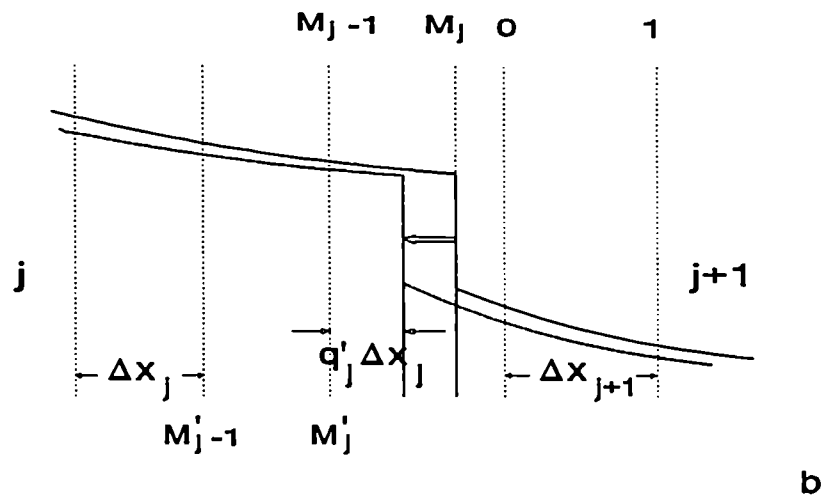
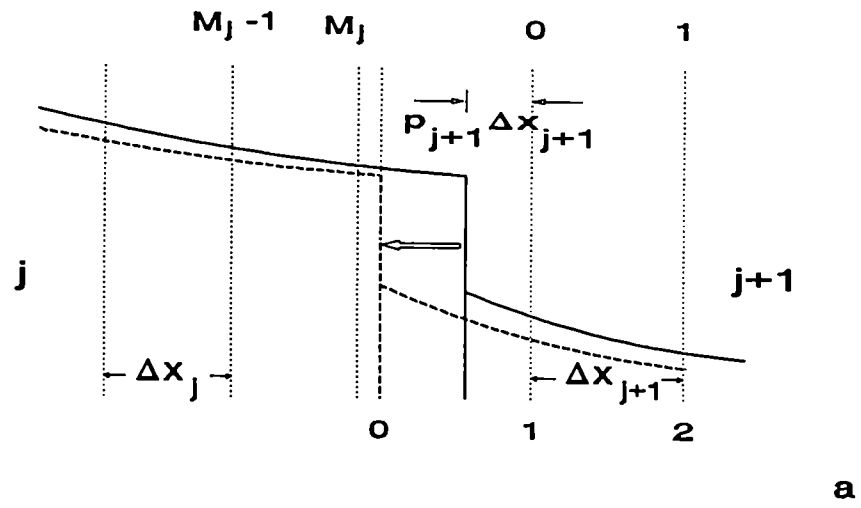


Figura (5.2) ξ_j tiene velocidad $v_j < 0$. **a** Generación de un nodo en la fase $j+1$ y renumeración de los restantes. **b** Desaparición de un nodo en la fase j .

En cualquiera de estos casos, la nueva posición de la interfase se calcula como $\xi'_j = \xi_j + \Delta q_j \Delta x_j$ a menos que $q'_j = 0$, en cuyo caso la interfase coincide con el último nodo de la fase a su izquierda, $\xi'_j = x'_{M,j}$.

De lo dicho hasta aquí concluimos que, conocido el perfil de concentración en un dado instante t se calculan las velocidades de las interfases y la posición que alcanza cada una de ellas en el instante $t + \Delta t$. La resolución de las ecuaciones de difusión dará el nuevo perfil de concentraciones.

5.1.2.2 Cálculo de los elementos de la matriz. Subrutina IMPLI

Las ecuaciones (3.20) muestran las expresiones de los elementos a_i , b_i y c_i de la matriz tridiagonal y las ecuaciones (3.18) y (3.19) dan las modificaciones que se deben hacer de los elementos extremos del vector c^k (\tilde{c}_1^k y \tilde{c}_{M-1}^k) que, como se vio en el Capítulo 3, están afectadas por las condiciones de contorno en cada fase.

Una vez evaluada la concentración en todos los nodos de la grilla espacial en el instante $k+1$, según el procedimiento que se describirá en la sección 5.1.2.3, se interpola la concentración en los nodos extremos de cada fase (que corresponden a $i=0$ e $i=M$) y se calcula el gradiente de concentración en cada contorno de cada fase. En aquellos casos en que $M > 2$ ambos cálculos se realizan usando un polinomio de segundo grado, como se mostró en las ecuaciones (3.24) y (3.27). En cambio, cuando $M \leq 2$, se efectúa una interpolación lineal entre los valores en los contornos c^A y c^B , para determinar los valores intermedios de la concentración y el gradiente de concentración en los contornos, cuyos valores están dados por las ecuaciones (3.28) y (3.29).

5.1.2.3 Inversión de la matriz. Subrutina TRI

En la sección 3.4.2 se dio la expresión matricial de la e-

cuación de difusión en su aproximación por diferencias finitas. Para una fase genérica, cuyos nodos se numeran desde 0 hasta M, la matriz tridiagonal tiene M-1 filas y columnas.

La determinación del perfil de concentraciones en el instante $t+\Delta t$ (nivel temporal $k+1$) a partir del perfil en t (nivel temporal k) requeriría calcular la matriz inversa pero, dada la gran cantidad de ceros de la matriz tridiagonal resulta más simple emplear un procedimiento de sustitución por el cual se despeja la primera incógnita de la primera ecuación, se reemplaza esta expresión en la segunda ecuación, se despeja la segunda incógnita y así sucesivamente hasta que de la última ecuación se obtiene el valor de la última incógnita.

Para simplificar la notación respecto de la empleada en la ecuación (3.21) indicaremos con x_i ($i=1, \dots, M-1$) a las concentraciones desconocidas C_i^{k+1} en el nivel $k+1$ y con y_i a las conocidas en el nivel k ($y_1=C_1^k$, $y_i=C_i^k$ con $i=2, \dots, M-2$ e $y_{M-1}=C_{M-1}^k$) y usaremos los parámetros que definimos en las ecuaciones (3.22). La primera ecuación se escribe como

$$b_1 x_1 + c_1 x_2 = y_1$$

de donde

$$x_1 = z_1 - \mu_1 x_2$$

en la que $\beta_1 = b_1$, $\mu_1 = c_1/\beta_1$ y $z_1 = y_1/\beta_1$. En la segunda ecuación,

$$a_2 x_1 + b_2 x_2 + c_2 x_3 = y_2,$$

se reemplaza x_1 y se despeja x_2 como

$$x_2 = z_2 - \mu_2 x_3$$

donde $\beta_2 = b_2 - a_2 \mu_1$, $\mu_2 = c_2/\beta_2$ y $z_2 = (y_2 - a_2 z_1)/\beta_2$. El mismo procedimiento empleado en las ecuaciones siguientes, excepto la última, da expresiones similares, que en general se enuncian como

$$x_i = z_i - \mu_i x_{i+1} \quad (5.1)$$

$$\beta_i = b_i - a_i \mu_{i-1}$$

$$\mu_i = \frac{c_i}{\beta_i}$$

$$z_i = \frac{y_i - a_i z_{i-1}}{\beta_i}$$

para $i=1, \dots, M-1$, donde consideramos $a_1=0$ y $c_{M-1}=0$, ya que estos elementos no aparecen en la ecuación matricial (3.21).

La última ecuación de la matriz, que corresponde a $i=M-1$, tiene la forma

$$a_{M-1}x_{M-2} + b_{M-1}x_{M-1} = y_{M-1}$$

Al reemplazar x_{M-2} obtenido de (5.1) para $i=M-2$, resulta

$$(b_{M-1} - a_{M-1}\mu_{M-2})x_{M-1} = y_{M-1} - a_{M-1}z_{M-2}$$

de donde, usando las definiciones de β_i y z_i , se obtiene

$$x_{M-1} = z_{M-1}$$

A partir de esta solución se calculan los valores de las otras incógnitas reemplazando las sucesivas soluciones en (5.1) para valores decrecientes de i , desde $i=M-2$ hasta $i=1$.

Desde el punto de vista de la programación, se determinan primero los valores de los coeficientes β_i , μ_i y v_i para i desde 1 hasta $M-1$. Luego se obtienen los valores de x_i para i desde $M-1$ hasta 1.

5.1.2.4 Reducción del número de nodos. Subrutina GRI7

A medida que el sistema evoluciona, algunas de sus fases incrementan su espesor de modo que el número de sus nodos puede llegar a superar el máximo de 50 que hemos impuesto. En este caso se reduce el número de nodos a la mitad, en tanto que se duplica el espesor de su grilla. El nodo de índice 0 continua teniendo el mismo índice; todos aquellos con índice $2i$ pasan a tener índice i ; los de índice impar serán ignorados. El parámetro p se re-

duce también a la mitad en tanto que q debe ser calculado nuevamente como la distancia entre el último nodo y la interfase de la derecha, dividida por el nuevo espesor de la grilla.

5.1.2.5 Interpolación de nuevos nodos. Subrutina INTER

Tanto en el problema de la interacción de Zry con UO_2 en atmósfera de argón, como en el de la oxidación de Zry en H_2O así también como en el problema combinado de los dos anteriores, la fase β va disminuyendo su espesor a medida que transcurre el tiempo y tiende a desaparecer. El código interpreta que la fase β desaparece cuando su índice M llega a 0, es decir cuando su espesor es aproximadamente igual al ancho de la grilla. Sin embargo, dado que el espesor inicial de esta fase es varios órdenes de magnitud superior al de otras fases del mismo sistema, cuando se alcanza la condición $M=0$, el ancho de la fase β es aún muy grande, y puede llegar a superar al de algunas de las otras fases. Por este motivo, cuando el número de nodos es inferior a 16, se disminuye el ancho de la grilla de la fase β a $\Delta x'_h = \Delta x_h / 2$ (donde con el índice h se señala a la fase β), se renumeran los nodos y concentraciones que ya estaban definidos, se genera un nuevo nodo entre cada par de puntos y se interpola linealmente la concentración en los nuevos nodos. Se distinguen dos casos posibles según el valor de p_h y otros dos según el de q_h .

Si $p_h < 0.5$, los nodos que ya estaban definidos pasan a ser los de índice par de la nueva numeración, $x'_{2i h} = x_{i h}$ con $i=0, \dots, M_h$; los de índice impar se calculan como $x'_{2i+1 h} = x_{i h} + \Delta x'_h$ y $C'_{2i+1 h} = (C_{i h} + C_{i+1 h}) / 2$. El nuevo valor p'_h se determina con $(x_{0 h} - \xi_{h-1}) / \Delta x'_h$.

Si $p_h > 0.5$, cada nodo de índice i pasa a tener índice $2i+1$, $x'_{2i+1 h} = x_{i h}$; los de índice par se calculan como $x'_{2i h} = x_{i h} - \Delta x'_h$ y $C'_{2i h} = (C_{i h} + C_{i-1 h}) / 2$ a excepción de $C'_{0 h}$ que se determina por interpolación lineal entre c_h^A y $C_{0 h}$ en la forma $C'_{0 h} = C_{0 h} + (c_h^A - C_{0 h}) / 2p_h$. El nuevo valor de p_h se determina, como antes con $(x'_{0 h} - \xi_{h-1}) / \Delta'_h$.

Este análisis no basta para determinar el número de puntos M'_h ya que resta estudiar el otro extremo de la fase β pero pode-

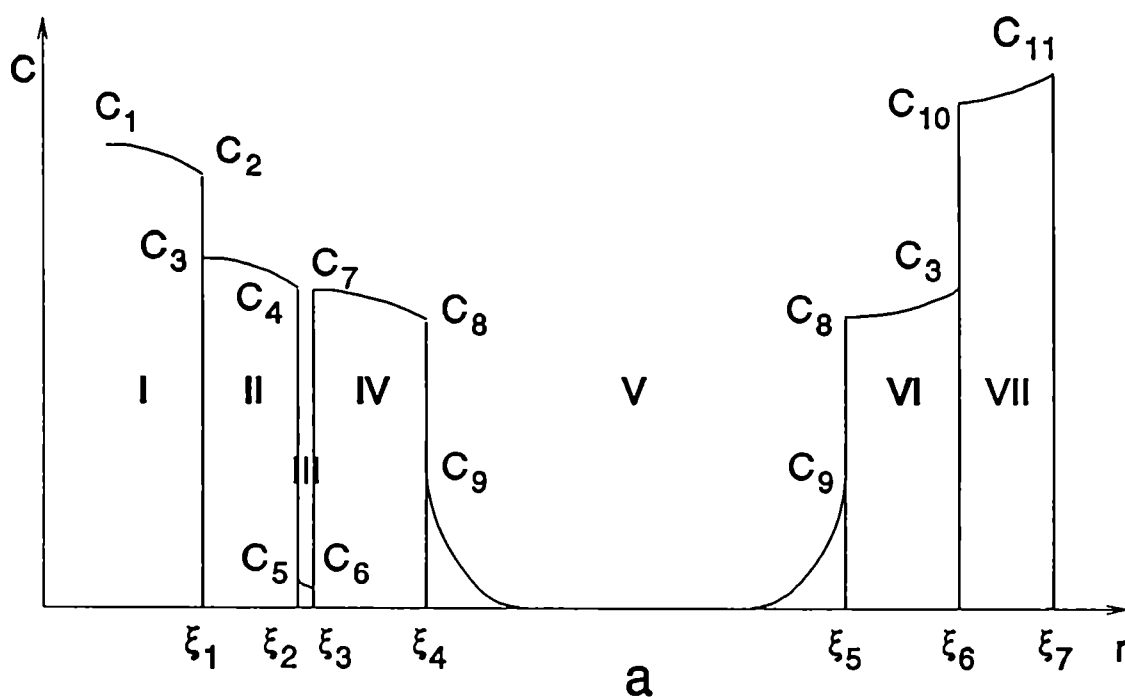
mos dar un valor provisorio L' que en el primer caso equivale a $2M_h$ y en el segundo a $2M_h+1$.

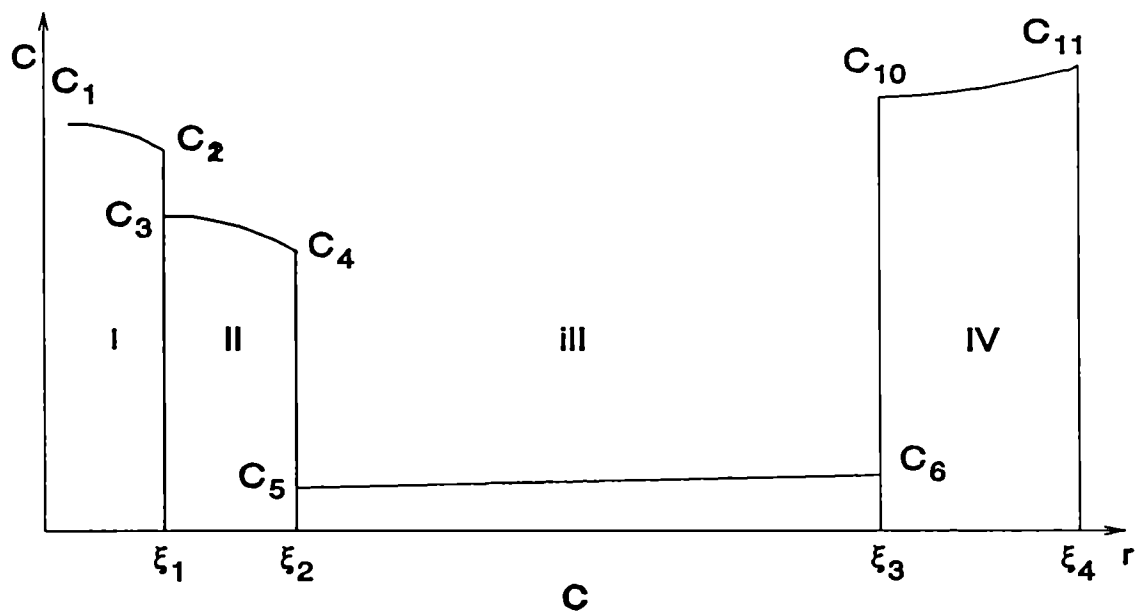
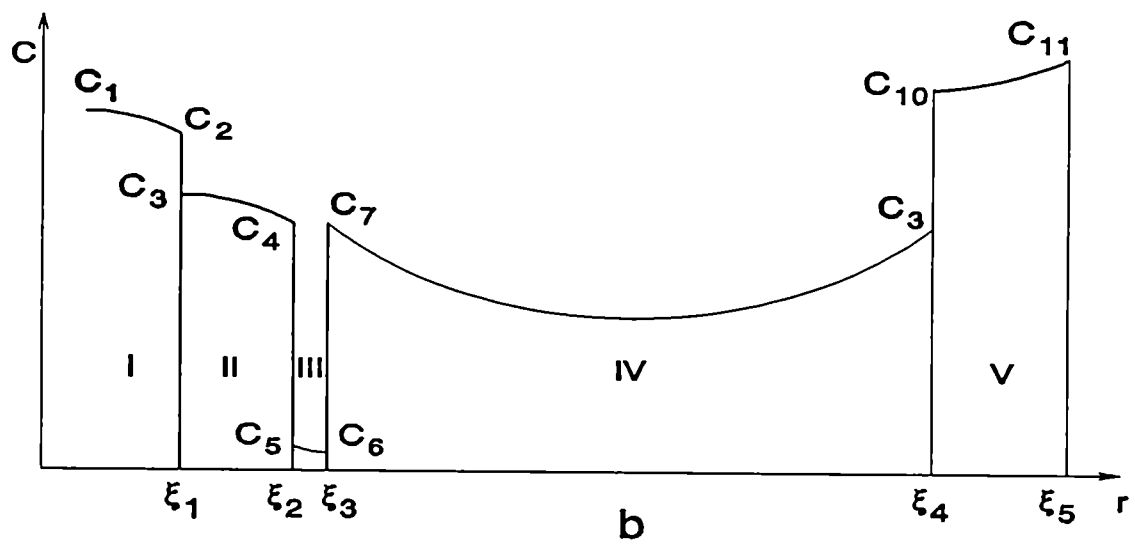
Si $q_h < 0.5$, resulta $M'_h = L'$ y $q'_h = (\xi_h - x_{M'_h h}) / \Delta x'_h$. Si $q_h > 0.5$, resulta $M'_h = L' + 1$. La posición del nuevo nodo se calcula como $x_{M'_h h} = x_{M_h h} + \Delta x'_h$, su concentración se obtiene por interpolación lineal como $C_{M'_h h} = C_{M_h h} + (C_h^B - C_{M_h h}) / 2q_h$ y q'_h se calcula como antes.

Este procedimiento de reducción de la grilla de la fase β se repite tantas veces como sea necesario hasta que Δx_h sea el mínimo espesor de todas las grillas. En este caso, cuando el número de puntos $M_h < 1$, la fase β desaparece.

5.1.2.6 Desaparición de fases

En el problema de la interacción $UO_2/Zr/H_2O$, el sistema tiene inicialmente siete fases, de las cuales la fase β ocupa el





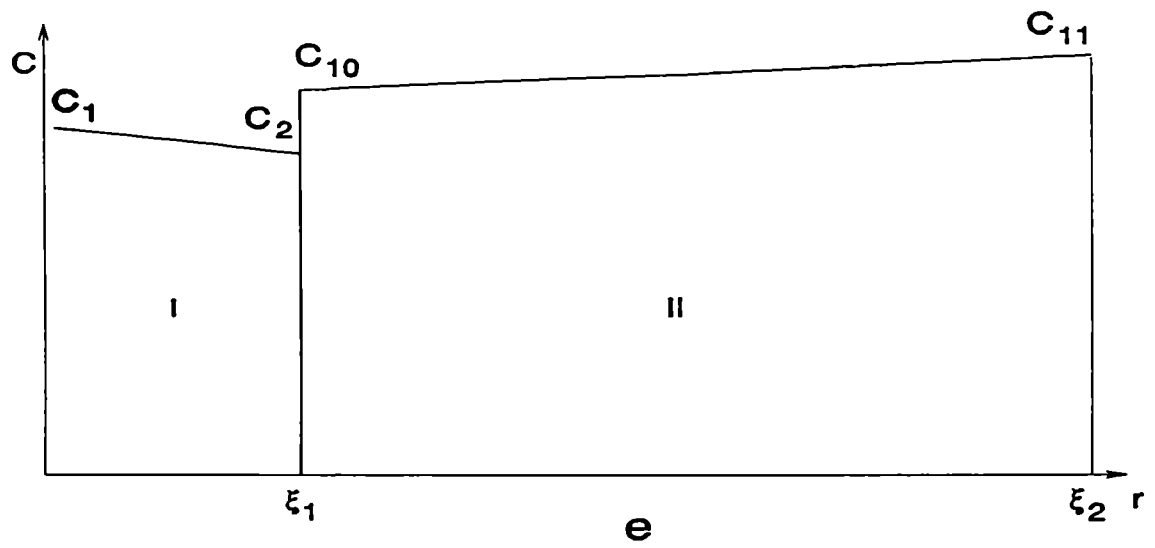
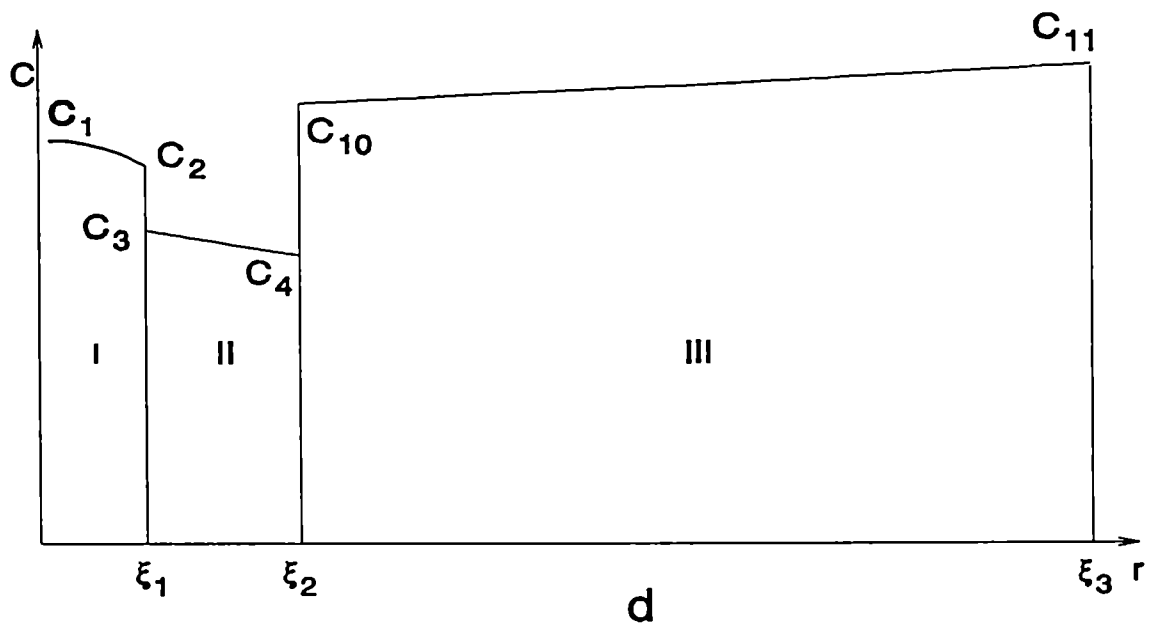


Figura (5.3) Esquema del perfil de concentración de oxígeno en los sucesivos estadios.

quinto lugar en la secuencia, como se ve en la Figura (5.3).a.

Al desaparecer β , el sistema pasa a tener cinco fases ya que las dos fases α a cada lado de la fase β se transforman en una sola (Figura (5.3).b) que se indicará como fase IV. Esto significa que hay que volver a generar la grilla en la región comprendida entre ξ_3 y ξ_6 . Más exactamente, se mantienen los nodos de la primitiva fase IV y se extiende la división en intervalos de amplitud Δx_4 .

En primer lugar, se compara $(\xi_6 - \xi_3) / \Delta x_4$ con el valor elegido como límite para el número de nodos de una fase (50 puntos). Si lo supera, se cambia el espaciado de la grilla al doble y se seleccionan los puntos siguiendo el procedimiento explicado en la sección 5.1.2.4.

Al generar los nuevos nodos, algunos de ellos caen en la delgada región remanente de la fase β ; a ellos se les asigna c_{IV}^B como valor de la concentración. En la zona que antes ocupaba la fase VI, los nuevos nodos no coinciden en general con los antiguos por lo que se hace una interpolación lineal para determinar la concentración de cada nuevo nodo a partir de las concentraciones conocidas de los dos nodos que lo comprenden.

Todos los parámetros de la última fase (ZrO_2), c^A , c^B , p , q , M , D y Δx , que llevaban el índice $j=7$, quedan ahora designados con el índice $j=5$. Análogamente, los elementos de las matrices C y x (C_{i7} y x_{i7}), las interfases ξ_6 y ξ_7 , y sus velocidades v_6 y v_7 , se indican ahora como C_{i5} , x_{i5} , ξ_4 , ξ_5 , v_4 y v_5 respectivamente.

La evolución del sistema conduce a la reducción y posterior desaparición de la fase IV (fase α) con lo que la distribución de fases pasa a ser la que se muestra en la Figura (5.3).c, donde las fases presentes son UO_2 , $[\alpha-Zr(O)_a + (U,Zr)]$, (U,Zr) y ZrO_2 . La condición para que se interprete que la fase IV desaparece es que $M_4 < 1$, lo que significa que resta sólo una delgada región de la fase IV que contiene un único nodo. Esta franja se considerará integrando la fase V, para lo cual se extiende su grilla hasta las vecindades de ξ_3 y se recalculan p_4 y M_4 . Todos los parámetros de esta fase (ZrO_2), c^A , c^B , p , q , M , D y Δx , que llevaban el índice $j=5$, pasan a ser designados con el índice $j=4$. Los ele-

mentos de las matrices C_{i5} y x_{i5} , las interfases ξ_4 y ξ_5 , y sus velocidades v_4 y v_5 , quedan indicados como C_{i4} , x_{i4} , ξ_3 , ξ_4 , v_3 y v_4 respectivamente.

En forma similar se procede cuando se reduce hasta desaparecer la fase III, (U,Zr), y el sistema adopta la configuración de la Figura (5.3).d, donde las fases son UO_2 , $[\alpha-Zr(O)_a+(U,Zr)]$ y ZrO_2 .

Por último, la fase II, $[\alpha-Zr(O)_a+(U,Zr)]$, decrece en espesor y desaparece dejando los dos óxidos UO_2 y ZrO_2 en contacto, como se muestra en la Figura (5.3).e. A partir de ese momento la reacción ya no progresa y el código termina su ejecución.

5.1.2.7 Cálculo de la velocidad de las interfases

Los experimentos realizados con el sistema $UO_2/Zry/Ar$ [Hof84A] muestran que el diámetro de la vaina se contrae debido a su interacción con la pastilla, como se describe en la sección 1.2.2. Esto es debido a la "desaparición" de Zr en la interfase (U,Zr)/ $\alpha-Zr(O)_b$ (ξ_3 en la Figura (5.3).a) y su consecuente "aparición" en la fase $\alpha-Zr(O)_a$ en crecimiento. Este fenómeno también está presente en el sistema $UO_2/Zry/H_2O$ y es responsable del desplazamiento de la red hacia el centro de la probeta. Participan de este movimiento aquellas fases que se encuentran por fuera de la fase (U,Zr). En particular, en la fase ZrO_2 , este movimiento se superpone al debido a la expansión que sufre la red de Zr al generarse el óxido en la interfase $\alpha-Zr(O)_c/ZrO_2$, responsable del desplazamiento hacia afuera del óxido.

El movimiento de la red va acompañado de cambio de forma pero no de volumen. La invariancia del volumen se expresa por medio de $\lambda(t)=rv(r,t)$ (sección 3.2), en la que $v(r,t)$ representa la velocidad de la red de Zr que tiene en cada fase la expresión dada en la sección 2.5. En la sección 5.1.2.8 veremos cómo se calcula esa velocidad en cada uno de los casos mostrados en la Figura (5.3)

La velocidad de cada interfase se calculó usando la condición de Stefan (balance de flujo) dada por la ecuación (2.8). El

flujo de difundente a cada lado de una interfase viene dado por una ecuación de la forma de (2.5) que contiene un término difusivo y otro convectivo.

Consideremos la situación mostrada en la Figura (5.3).a y calculemos la velocidad $v_4 = d\xi_4/dt$.

$$(C_8 - C_9) \frac{d\xi_4}{dt} = -D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_4} + \frac{\lambda}{\xi_4} C_8 + D_V \left[\frac{\partial C_V}{\partial r} \right]_{\xi_4} - \frac{\lambda}{\xi_4} C_9$$

Si la red de Zr no se trasladara, esta interfase estaría animada de velocidad v_4^0 dada por

$$v_4^0 = \left\{ -D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_4} + D_V \left[\frac{\partial C_V}{\partial r} \right]_{\xi_4} \right\} \frac{1}{(C_8 - C_9)}$$

con lo que podemos simplificar la notación en la forma

$$v_4 = v_4^0 + \frac{\lambda}{\xi_4}$$

De la misma manera obtenemos para la interfase ξ_5

$$v_5 = v_5^0 + \frac{\lambda}{\xi_5}$$

Para calcular la velocidad de la interfase ξ_6 , $v_6 = d\xi_6/dt$, hay que tener presente que en la fase VI la red de Zr está animada de velocidad $v_6(r, t) = \lambda/r$ cuyo valor en la interfase es λ/ξ_6 , en tanto que en la fase VII se agrega la traslación debida a la formación del óxido. Esto ocurre porque la difusión de O a través del óxido es responsable de la formación de nuevas capas de óxido cuyo espesor es mayor que el de la capa de fase α que le dio origen. La velocidad de la red de Zr del óxido resulta proporcional y de sentido contrario a la velocidad de la interfase $\alpha\text{-Zr(O)}_c/\text{ZrO}_2$. De acuerdo con lo mostrado en la Figura (2.2), la constante de proporcionalidad es $-(f-1)$. Pero al calcular la velocidad de expansión medida en ξ_6 se debe excluir de v_6 la contribución del movimiento de traslación de la red. Por lo tanto

$$v_{\text{exp}}(\xi_6) = -(f-1) \left(v_6 - \frac{\lambda}{\xi_6} \right)$$

En consecuencia, la velocidad de la interfase ξ_6 está dada por

$$(C_{10}-C_3) \frac{d\xi_6}{dt} = -D_{VII} \left[\frac{\partial C_{VII}}{\partial r} \right]_{\xi_6} + \left(\frac{\lambda}{\xi_6} + v_{\text{exp}} \right) C_{10} + D_{VI} \left[\frac{\partial C_{VI}}{\partial r} \right]_{\xi_6} - \frac{\lambda}{\xi_6} C_3$$

que en forma más simple puede escribirse como

$$v_6 = v_6^0 + \frac{\lambda}{\xi_6} + \frac{C_{10}}{C_{10}-C_3} v_{\text{exp}}$$

Reemplazando $v_{\text{exp}}(\xi_6)$ en la expresión para v_6 y reordenando los términos resulta

$$v_6 = \varepsilon v_6^0 + \frac{\lambda}{\xi_6} \quad \text{y} \quad v_{\text{exp}}(\xi_6) = -(f-1) \varepsilon v_6^0 \quad (5.2)$$

en las que $\varepsilon = (C_{10}-C_3)/(fC_{10}-C_3)$.

La velocidad de expansión del óxido también está afectada por la condición de conservación de volumen, expresada como

$$v_{\text{exp}}(r) = v_{\text{exp}}(\xi_6) \frac{\xi_6}{r}$$

que en ξ_7 toma el valor

$$v_{\text{exp}}(\xi_7) = -(f-1) \varepsilon v_6^0 \frac{\xi_6}{\xi_7}$$

La interfase óxido/gas se desplaza a una velocidad que resulta de la superposición de los movimientos de traslación de la red de Zr y de expansión debida a la formación del óxido

$$v_7 = v_{\text{tr}}(\xi_7) + v_{\text{exp}}(\xi_7) = \frac{\lambda - (f-1) \varepsilon v_6^0 \xi_6}{\xi_7} \quad (5.3)$$

En cuanto a las velocidades v_1 y v_2 , sus expresiones tienen una forma similar a la de v_4^0 , dado que no se produce movimiento convectivo en las fases I, II y III. En cambio, en v_3 influye el desplazamiento de la red de Zr de la fase IV y su determinación se posterga hasta la sección 5.1.2.9 en la que se discute el problema de la inestabilidad de la interfase correspondiente.

Cuando, al cabo de cierto tiempo de interacción, el sistema adquiere la configuración que se muestra en la Figura (5.3).b,

las interfases $\alpha\text{-Zr(O)}_c/\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{vapor}$ se designan como ξ_4 y ξ_5 respectivamente y sus velocidades tienen las expresiones similares a (5.2) y (5.3).

$$v_4 = \epsilon v_4^0 + \frac{\lambda}{\xi_4} \quad \text{y} \quad v_{\text{exp}}(\xi_4) = -(f-1) \epsilon v_4^0 \quad (5.4)$$

$$v_5 = v_{\text{tr}}(\xi_5) + v_{\text{exp}}(\xi_5) = \frac{\lambda - (f-1) \epsilon v_4^0 \xi_4}{\xi_5} \quad (5.5)$$

Para el estado mostrado en la Figura (5.3).c, una expresión similar a esta última corresponderá a la velocidad de la interfase ξ_4 , en tanto que la de ξ_3 estará dada por

$$(C_{10} - C_6) \frac{d\xi_3}{dt} = -D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_3} + v_{\text{exp}} C_{10} + D_{III} \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial r} \right]_{\xi_3}$$

Se supone que en esta etapa deja de producirse la traslación de la red de Zr hacia el centro ya que ha desaparecido la fase Zr(O)_b que proveía el Zr que se trasladaba a la fase Zr(O)_a . Sólo se mantiene el movimiento convectivo del óxido debido a la expansión que tiene lugar cuando éste se genera.

La expresión anterior puede escribirse en la forma

$$v_3 = v_3^0 - \frac{C_{10}}{C_{10} - C_6} (f-1) v_3$$

donde

$$v_3^0 = \left\{ -D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_3} + D_{III} \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial r} \right]_{\xi_3} \right\} \frac{1}{C_{10} - C_6}$$

de la que resulta

$$v_3 = \epsilon' v_3^0 \quad \text{con} \quad \epsilon' = \frac{C_{10} - C_6}{f C_{10} - C_6}$$

Las velocidades v_1 y v_2 , como antes, coinciden con v_1^0 y v_2^0 .

En el estado correspondiente a la Figura (5.3).d, se tiene $v_1 = v_1^0$ en tanto que v_2 se obtiene de

$$(C_{10}-C_4) \frac{d\xi_2}{dt} = -D_{III} \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial r} \right]_{\xi_2} + v_{\exp} C_{10} + D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial r} \right]_{\xi_2}$$

de donde, por analogía con casos anteriores, resulta

$$v_2 = v_2^0 - \frac{C_{10}}{C_{10}-C_4} (f-1) v_2$$

que se transforma en

$$v_2 = \epsilon'' v_2^0 \quad \text{con} \quad \epsilon'' = \frac{C_{10}-C_4}{f C_{10}-C_4}$$

5.1.2.8 Cálculo de la velocidad de traslación de la red

Durante este complejo proceso de interacción en que se crean y desaparecen fases, la masa de Zr es invariante. Su conservación se expresa como

$$\frac{dm_{Zr}}{dt} = \frac{d}{dt} \int C_{Zr}(r, t) dV - 2\pi L \int C_{Zr}(r, t) r dr = 0$$

donde L es la longitud de la probeta.

La integral está formada por tantos términos como fases contengan Zr. Supongamos, en principio, que la situación es la representada en la Figura (5.3).a.

Dado que la información experimental relativa a la distribución de los elementos en las diversas fases es escasa e incompleta, no es posible efectuar la integración en forma exacta. Como aproximación tomamos en cada fase un valor medio para la concentración de circonio. La masa total está dada por

$$m_{Zr} = \pi L \{ [(1-z) C_{Zr}^{\alpha} + z C_{Zr}^{(U,Zr)}] (\xi_2^2 - \xi_1^2) + C_{Zr}^{(U,Zr)} (\xi_3^2 - \xi_2^2) + C_{Zr}^{\alpha} (\xi_4^2 - \xi_3^2) + C_{Zr}^{\beta} (\xi_5^2 - \xi_4^2) + C_{Zr}^{\alpha} (\xi_6^2 - \xi_5^2) + C_{Zr}^{ZrO_2} (\xi_7^2 - \xi_6^2) \}$$

en la que z representa la fracción en volumen de la fase α -Zr(O)_a ocupada por la aleación (U, Zr). Para simplificar la notación de-

signamos $a=C_{Zr}^{\alpha}/C_{Zr}^{\beta}$, $b=C_{Zr}^{(U,Zr)}/C_{Zr}^{\beta}$, $c=(1-z)a+zb$ y $d=fC_{Zr}^{ZrO_2}/C_{Zr}^{\beta}$. Reordenando los términos, tenemos

$$m_{Zr} = \pi L C_{Zr}^{\beta} [-c\xi_1^2 - (b-c)\xi_2^2 - (a-b)\xi_3^2 + (1-a)(\xi_5^2 - \xi_4^2) + (a - \frac{d}{f})\xi_6^2 + \frac{d}{f}\xi_7^2]$$

La condición de conservación de la masa de Zr ($dm_{Zr}/dt=0$) da

$$-c\xi_1 v_1 - (b-c)\xi_2 v_2 - (a-b)\xi_3 v_3 + (1-a)(\xi_5 v_5^0 - \xi_4 v_4^0) + a(\varepsilon \xi_6 v_6^0 + \lambda) - d\varepsilon \xi_6 v_6^0 = 0$$

de la que se obtiene una expresión para λ

$$\lambda = \frac{c}{a}\xi_1 v_1 + \left(\frac{b-c}{a}\right)\xi_2 v_2 + \left(1 - \frac{b}{a}\right)\xi_3 v_3 + \left(1 - \frac{1}{a}\right)(\xi_5 v_5^0 - \xi_4 v_4^0) + \left(\frac{d}{a} - 1\right)\varepsilon \xi_6 v_6^0$$

válida cuando la configuración es la de la Figura (5.3).a.

Cuando desaparece la fase β y las otras fases quedan distribuidas como se muestra en la Figura (5.3).b, la masa total de Zr es

$$m_{Zr} = \pi L \{ [(1-z)C_{Zr}^{\alpha} + zC_{Zr}^{(U,Zr)}](\xi_2^2 - \xi_1^2) + C_{Zr}^{(U,Zr)}(\xi_3^2 - \xi_2^2) + C_{Zr}^{\alpha}(\xi_4^2 - \xi_3^2) + C_{Zr}^{ZrO_2}(\xi_5^2 - \xi_4^2) \}$$

De la condición $dm_{Zr}/dt=0$ y reemplazando los parámetros a , b , c y d definidos más arriba, resulta

$$-c\xi_1 v_1 - (b-c)\xi_2 v_2 - (a-b)\xi_3 v_3 - (d-a)\xi_4 v_4 - d\xi_5 v_5 = 0$$

Sustituyendo (5.4) y (5.5), y reordenando los términos se llega a

$$\lambda = \frac{c}{a}\xi_1 v_1 + \left(\frac{b-c}{a}\right)\xi_2 v_2 + \left(1 - \frac{b}{a}\right)\xi_3 v_3 + \frac{d}{a}\varepsilon \xi_4 v_4^0$$

Una vez que desaparece la fase α , cesa el transporte de Zr a través de la fase (U,Zr) que iba a engrosar la fase α -Zr(O)_a. La interrupción del movimiento convectivo de la red de Zr se traduce en el parámetro λ que a partir de este instante es $\lambda=0$.

Para determinar los valores de a , b , c y d evaluamos, en primer lugar, la concentración de Zr en la fase β , C_{Zr}^{β} , conside-

rando que la celda elemental bcc contiene dos átomos de Zr y que el parámetro de red es 3.609\AA [Met83]. De allí obtenemos $C_{\text{Zr}}^{\beta} = 6.447\text{g/cm}^3$. En forma similar calculamos C_{Zr}^{α} usando los parámetros de red que se dieron en la ecuación (2.30) y obtenemos $C_{\text{Zr}}^{\alpha} = 6.511\text{g/cm}^3$. Con estos valores determinamos $a=1.01$.

Para calcular b habría que conocer $C_{\text{Zr}}^{(\text{U,Zr})}$. No existen datos precisos en la literatura relativos a la aleación (U,Zr); sólo encontramos algunas estimaciones de Olander [Ola83] que da para la densidad un valor de aproximadamente 17g/cm^3 y para la fracción atómica de Zr un rango que va de 0.3 a 0.4 de donde obtenemos valores de $C_{\text{Zr}}^{(\text{U,Zr})}$ comprendidos entre 2.4 y 3.5g/cm^3 y para b , entre 0.37 y 0.53.

D.Olander [Ola83] realizó un estudio minucioso de este sistema a la temperatura de 1500°C . Sus observaciones metalográficas revelan que la fase (U,Zr) ocupa entre el 1 y el 2% del volumen de la fase $[\alpha\text{-Zr(O)}_a + (\text{U,Zr})]$. Como aproximación hemos tomado $z=0.01$ en todo el rango de temperaturas que abarcan los experimentos que nos interesa simular. A partir de a , b y z estimamos $c \approx 1$.

Para calcular d tomamos para la densidad del ZrO_2 el valor de 5.82g/cm^3 [Hag81] y con la relación de masas de O y Zr en el compuesto estequiométrico obtenemos $C_{\text{Zr}}^{\text{ZrO}_2} = 4.31\text{g/cm}^3$ de donde resulta $d=1.04$.

5.1.2.9 Estabilidad e inestabilidad de las interfases

De este modo se determina en cada paso de tiempo la velocidad de cada interfase excepto una. En efecto, la interfase que separa las fases (U,Zr) y $\alpha\text{-Zr(O)}_b$ presenta un salto de concentración inverso al de las demás interfases. Esta característica hace que su comportamiento en cuanto a la estabilidad sea distinto, como queda evidenciado en la Figura (5.4).

El esquema a muestra una interfase con una salto "normal" en el que $\Delta c = c_j^B - c_{j+1}^A > 0$. Un desplazamiento virtual $d\xi > 0$ de la interfase hasta la posición indicada con línea de puntos, hace que el gradiente de concentración y por ende el flujo de difusión que

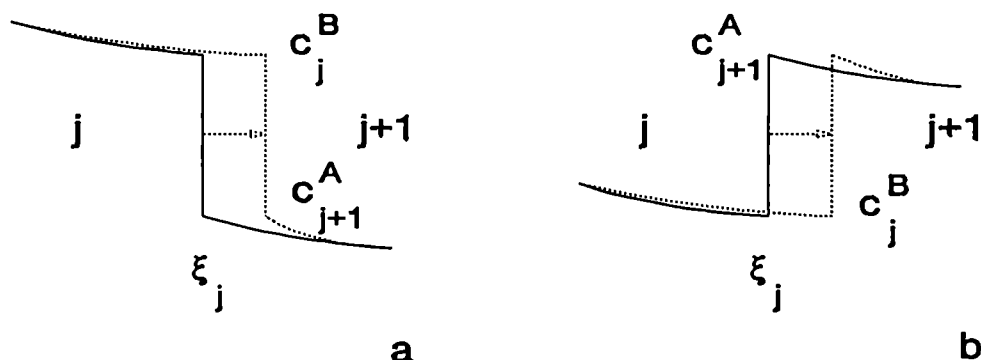


Figura (5.4) Posición de equilibrio (—) y desplazamiento virtual (----) de una interfase con a. $\Delta C > 0$ y b. $\Delta C < 0$

llega a la interfase, J_e , disminuya y el flujo saliente, J_s , aumente. De acuerdo con la condición de Stefan, $J_e - J_s = \Delta c \, d\xi/dt$ (que implica que $J_e > J_s$ si $d\xi > 0$), la disminución de J_e y simultáneamente el aumento de J_s hace que la interfase tienda a frenarse o a retroceder, contrarrestando al desplazamiento virtual. Por lo tanto la posición de la interfase es de equilibrio estable.

En cambio, en el esquema b de la misma figura se muestra una interfase con un salto "inverso", es decir con $\Delta c < 0$. Un desplazamiento virtual $d\xi > 0$ también hace que J_e disminuya y J_s aumente. Para que se satisfaga la condición de Stefan en este caso debe ser $J_e < J_s$. La disminución de J_e junto con el aumento de J_s hace que $d\xi$ crezca y la interfase se acelera. Por lo tanto, la posición de la interfase es de equilibrio metaestable.

Durante la evolución del sistema pueden producirse pequeños apartamientos de las interfases de sus posiciones de equilibrio. En las interfases estables las protuberancias tienden a desaparecer rápidamente. En cambio, en la interfase inestable (U,Zr)/ α -Zr(O)_p, tienden a crecer. Su crecimiento está controlado por el balance de energías libres de superficie y de volumen.

Desde el punto de vista del cálculo, cuando la solución del problema se obtiene en forma analítica, se determina en cada instante la posición de equilibrio de las interfases. Pero cuando el cálculo se realiza en forma numérica, los errores propios de la aproximación del método dan lugar a pequeños apartamientos de la posición de equilibrio. En una interfase "normal", la solución numérica nunca se aleja en forma significativa del valor de equilibrio, pero en una interfase "inversa" los apartamientos, en principio pequeños, se magnifican hasta hacer que el resultado diverja de la solución.

Para salvar esta dificultad que se presenta en la interfase ξ_3 entre (U,Zr) y $\alpha\text{-Zr}(0)_b$ y determinar su posición hemos usado la condición de conservación de la masa de uranio que se enuncia como

$$\frac{dm_U}{dt} - \frac{d}{dt} \int C_U(r, t) dV - 2\pi L \int C_U(r, t) r dr = 0$$

Del mismo modo que lo hicimos para calcular la masa total de Zr, tomamos como aproximación en cada fase un valor medio para la concentración de uranio, de donde

$$m_U = \pi L [C_U^{UO_2} \xi_1^2 + C_U^{(U,Zr)} z (\xi_2^2 - \xi_1^2) + C_U^{(U,Zr)} (\xi_3^2 - \xi_2^2)]$$

Para simplificar la notación designamos $h = C_U^{(U,Zr)} / C_U^{UO_2}$. Reordenando los términos, tenemos

$$m_U = \pi L C_U^{UO_2} [(1-hz) \xi_1^2 + h(z-1) \xi_2^2 + h \xi_3^2]$$

De $dm_U/dt=0$ resulta

$$v_3 = \frac{1}{\xi_3} [(1-z) \xi_2 v_2 - (\frac{1}{h} - z) \xi_1 v_1] \quad (5.6)$$

Esta relación entre las velocidades v_1 , v_2 y v_3 permite determinar en cada instante la posición de la interfase ξ_3 .

Pero, al asignar a v_3 el valor dado por la ecuación (5.6), se hace necesario calcular el valor de la concentración c_3^B (c_6 en la Figura (5.3).a) en el contorno derecho de la fase (U,Zr) para que se cumpla en esa interfase la condición de Stefan dada por la ecuación (3.4). La incógnita c_3^B está contenida en el salto de concentración, Δc , y en el flujo que llega a la interfase, J_e .

El gradiente de concentración que interviene en $J_e (g_3^B)$ se obtiene derivando la ecuación de la parábola que pasa por los puntos $(\xi_3 - (1+q)\Delta r, C_{M-1})$, $(\xi_3 - q\Delta r, C_M)$ y (ξ_3, c_3^B) y evaluando esa derivada en el punto (ξ_3, c_3^B) con lo que se obtiene

$$g_3^B = \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial r} \right]_{\xi_3} = \left(\frac{1}{q_3} + \frac{1}{q_3+1} \right) \frac{c_3^B}{\Delta r_3} + \frac{q_3}{q_3+1} \frac{C_{M-1,3}}{\Delta r_3} - \frac{q_3+1}{q_3} \frac{C_{M,3}}{\Delta r_3}$$

La ecuación de balance de flujo en la interfase nos da

$$(C_3^B - C_4^A) v_3 = -D_{III} \left[\frac{\partial C_{III}}{\partial r} \right]_{\xi_3} + D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_3} - C_4^A v_{tr}(\xi_3)$$

De ambas obtenemos

$$C_3^B = \frac{-\frac{D_{III}}{\Delta r} \left[\frac{q_3}{1+q_3} C_{M-1,3} + \frac{1+q_3}{q_3} C_{M,3} \right] + D_{IV} \left[\frac{\partial C_{IV}}{\partial r} \right]_{\xi_3} + C_4^A \left(v_3 - \frac{\lambda}{\xi_3} \right)}{v_3 + D_{III} \left(\frac{1}{q_3} + \frac{1}{1+q_3} \right)}$$

Para estimar el parámetro h que interviene en la ecuación (5.6), recurrimos a la relación $C_U^{(U,Zr)} = \delta_{(U,Zr)} - C_{Zr}^{(U,Zr)}$ y a los valores que dimos en la sección 5.1.2.8 con los que obtenemos $C_U^{(U,Zr)}$ entre 13.5 y 14.6 g/cm³. De la densidad del UO₂ y la fracción en peso de U en el óxido estequiométrico calculamos $C_U^{UO_2} = 9.66$ g/cm³. A partir de estos valores obtenemos h comprendido entre 1.4 y 1.5.

5.2 Los datos experimentales

Para establecer si las hipótesis del modelo son correctas o no, se cotejaron los resultados del cálculo con datos experimentales obtenidos por Hofmann y colaboradores [Hof88]. En líneas generales estos experimentos fueron realizados en autoclave donde se colocaron trozos de tubos de Zry de 10 cm de longitud llenos con pastillas de UO₂ estequiométrico de alta densidad (10.41 g/cm³). Las vainas tienen un diámetro externo de 1.075 cm y un diámetro interno de 0.93 cm, lo que da un espesor de pared de 725 μ m. Las muestras se sellaron en atmósfera de He a presión normal

a temperatura ambiente.

Algunos experimentos se realizaron en atmósfera de Ar y otros en una mezcla de Ar y O con un contenido de 25 % vol.O₂ para simular la composición del vapor de agua. Los del primer tipo hacen posible el análisis de la reacción UO₂/Zry exclusivamente, sin superposición de la reacción con el vapor de agua en la cara externa de la vaina.

La autoclave permite alcanzar temperaturas de hasta 2000°C y presión máxima de 200 bar en atmósfera de Ar o de 40 bar en atmósfera de Ar+O. La vaina se calienta por inducción; la temperatura se controla por medio de un pirómetro infrarrojo y se mide con tres termocuplas colocadas a distintas alturas de la muestra.

El gran número de experimentos realizados puede clasificarse en dos grupos: los llamados isotérmicos y los desarrollados bajo régimen de temperatura variable.

Los experimentos isotérmicos con el par UO₂/Zry se hicieron a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1700°C y tiempos de reacción entre 1 y 150 minutos, siguiendo el esquema de la Figura (5.5).a. Cada muestra se calentó a razón de 10°C/s a presión atmosférica hasta alcanzar la temperatura deseada. Se mantuvo esta temperatura durante 1 min para asegurar el equilibrio térmico entre la vaina y el combustible y a continuación se aplicó una presión externa de entre 1 y 80 bar (la mayoría de los experimentos se realizó a 40 bar) para que se produjera el colapso de la vaina sobre la pastilla. Se considera que la reacción química comienza en ese instante y a partir de allí se cuenta el tiempo de recocido. Finalmente, el enfriamiento se produjo a razón de 5°C/s manteniendo la presión externa aplicada. Una alta velocidad de enfriamiento podría dar lugar a una contracción térmica diferente de la vaina y el combustible. Por lo tanto, el control que se efectúa sobre el descenso de la temperatura tiene por objeto evitar la formación de fisuras en la vaina ya fragilizada, facilitando así la observación metalográfica posterior.

Los experimentos bajo régimen de temperatura variable se realizaron en forma similar a los isotérmicos pero a velocidades de calentamiento y enfriamiento de ± 0.25 , ± 1 , ± 5 y ± 10 °C/s, hasta diferentes temperaturas máximas comprendidas entre 1000 y 2000°C.

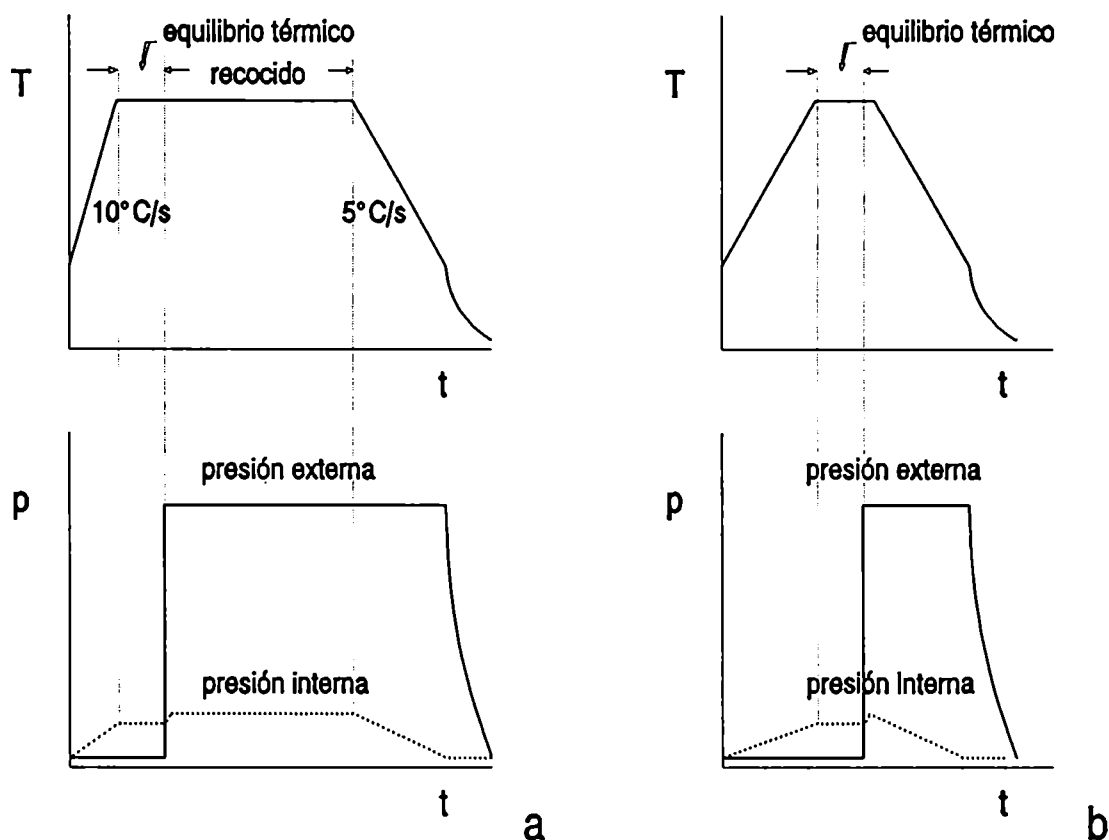


Figura (5.5) Esquema de la evolución en el tiempo de la temperatura y la presión durante un experimento **a** isotérmico y **b** de temperatura variable.

Las muestras se mantuvieron a la temperatura máxima sólo 10s para estabilizar la presión, transcurridos los cuales se comenzó el descenso hasta temperatura ambiente (ver Figura (5.5).b).

Si bien los transitorios que pueden tener lugar en un reactor en caso de accidente pueden ser muy diferentes de los descritos más arriba, los experimentos de laboratorio resultan sumamente útiles por cuanto permiten evaluar al modelo y sus hipótesis como así también ajustar algunos parámetros desconocidos a priori.

Dado que la presión externa se aplica después de haber elevado la temperatura, las interacciones químicas en las caras in-

terna y externa tienen distintos momentos de iniciación. En efecto, la reacción con el agua refrigerante ocurre en todo momento y su velocidad crece tan pronto comienza a crecer la temperatura. En cambio, la reacción con el combustible se inicia en el instante en que se aplica la presión externa. Esta diferencia fue tenida en cuenta en el código.

Para que las ecuaciones de difusión admitan solución analítica es necesario que se satisfagan ciertas condiciones ya analizadas en el Capítulo 2. Una de ellas es que la temperatura se mantenga constante. Esta condición no se verifica en los experimentos que se intenta simular, ni siquiera en aquellos que denominamos isotérmicos, que también incluyen un transitorio rápido para alcanzar la temperatura del recocido. Por lo tanto la solución debió determinarse necesariamente en forma numérica.

5.3 Comparación entre los resultados experimentales y los del código HITO

El código HITO, cuya estructura se detalló a lo largo de este capítulo, es capaz de simular experimentos como los que se acaban de describir. Durante las primeras evaluaciones del código se vio que se lograba con el cálculo una buena descripción cualitativa del problema. Más aún, para experimentos isotérmicos y para velocidades bajas de calentamiento y enfriamiento, el ajuste entre las curvas calculadas y los valores experimentales era razonablemente bueno. Sin embargo, para altas velocidades el ajuste resultaba más pobre.

La dificultad principal aparecía en la capa externa de óxido que, según los cálculos, debía ser más delgada que la que se mide experimentalmente. Esto indicaba que la captura de oxígeno por parte de la muestra es mayor en la realidad que la que predecía el código.

Pensamos entonces que el coeficiente de difusión de oxígeno en el óxido $D_{ZrO_2}^O$ (ecuación (2.32) [Paw79A]) que habíamos estado usando podía no ser el más adecuado para representar este proceso. En efecto, durante el calentamiento y el enfriamiento se pro-

ducen cambios significativos en las dimensiones de las muestras que dan lugar a tensiones y deformaciones, particularmente en la capa más externa. Resulta razonable pues suponer que durante este proceso, el óxido pierde su carácter protector. Esta hipótesis está avalada por las observaciones metalográficas [Hof88] que muestran fisuras en el óxido que actúan como corto circuitos para la difusión de oxígeno. Podemos pensar, entonces, en un coeficiente efectivo de difusión de oxígeno en el óxido, D_{ox} , que tenga en cuenta este hecho. Para determinarlo, ajustamos el valor de D_{ox} para mejorar la concordancia con los datos de los experimentos.

Ya que sólo disponemos de datos para unas pocas velocidades de variación de la temperatura V y para unas pocas temperaturas T_{max} , se torna imposible obtener una función continua que represente la dependencia de D_{ox} no sólo con T sino también con $|V|$. Por simplicidad elegimos que D_{ox} tenga en el gráfico de Arrhenius la misma pendiente que $D_{ZrO_2}^O$, pero que se quiebre para determinadas temperaturas y determinados valores de $|V|$ en la forma mostrada en la Figura (5.6).

En *a*, correspondiente a $|V| < 0.15^\circ\text{C/s}$, es $D_{ox} = D_{ZrO_2}^O$.

En *b*, correspondiente a $0.15^\circ\text{C/s} < |V| < 0.9^\circ\text{C/s}$, es $D_{ox} = 2D_{ZrO_2}^O$.

En *c*, correspondiente a $0.9^\circ\text{C/s} < |V| < 4^\circ\text{C/s}$, es $D_{ox} = 6D_{ZrO_2}^O$.

En *d*, correspondiente a $4^\circ\text{C/s} < |V| < 9^\circ\text{C/s}$, es $D_{ox} = 12D_{ZrO_2}^O$ y,

en *e*, correspondiente a $|V| > 9^\circ\text{C/s}$, es $D_{ox} = 24D_{ZrO_2}^O$.

Las temperaturas a las que aparecen los escalones son valores intermedios entre dos temperaturas correspondientes a experimentos. Las alturas de los escalones se usaron como parámetros de ajuste para obtener una buena representación de los datos.

Durante una etapa isotérmica, D_{ox} coincide con $D_{ZrO_2}^O$, es decir, sigue la recta e independientemente del valor de la temperatura pero, durante un calentamiento o enfriamiento, asciende hasta alguna de las otras rectas, dependiendo del valor de $|V|$.

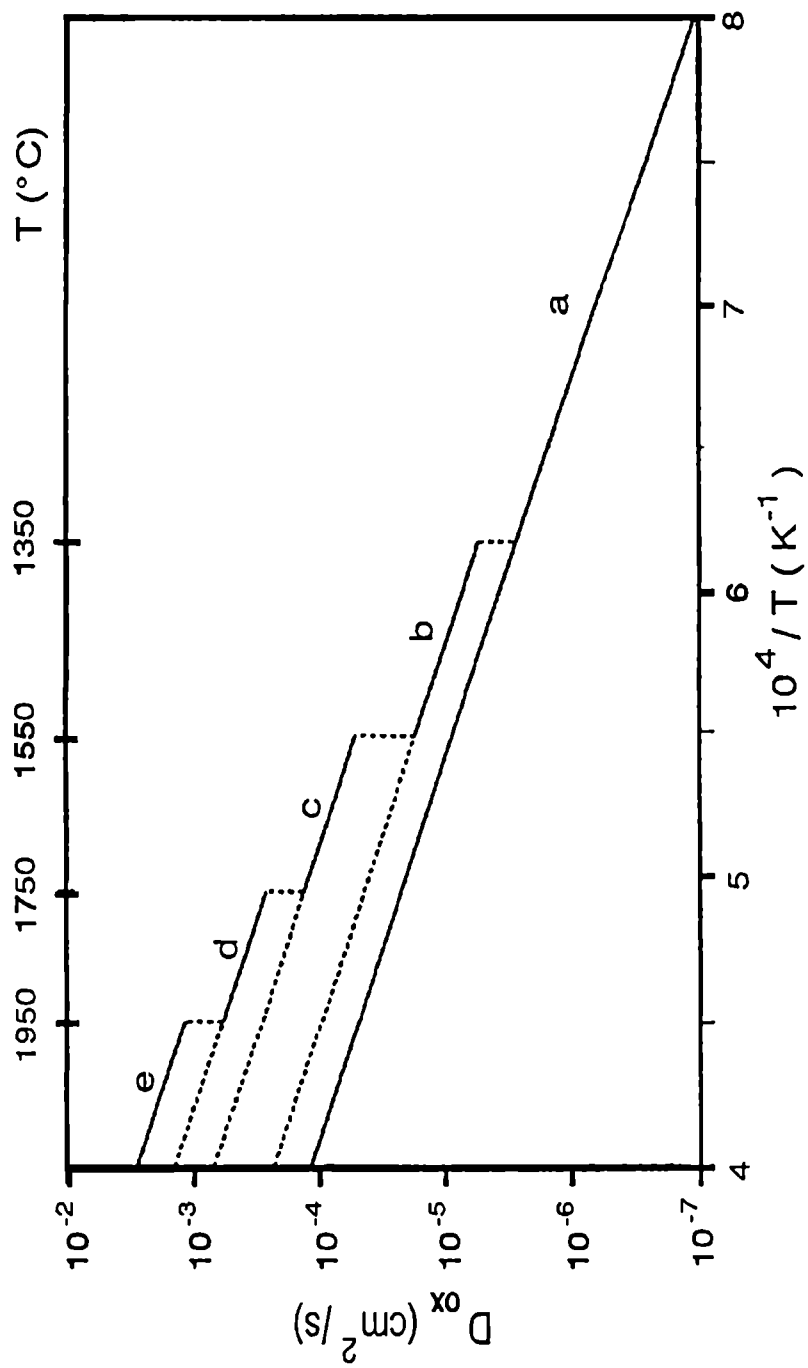


Figura (5.6) Coeficiente efectivo de difusión de oxígeno en ZrO_2 . Cada tramo rectocorresponde a un rango de $|V|$.

5.3.1 Experimentos isotérmicos

A los experimentos que, por brevedad, designamos *isotérmicos*, los rotulamos de acuerdo con el valor de la temperatura máxima, T_{\max} , del tratamiento térmico.

En el eje de las ordenadas está representada la distancia entre cada interfase y la del UO_2 que aún no ha reaccionado, ξ_1 . Aquellos experimentos que fueron realizados a una misma T_{\max} se representan juntos, poniendo en la abscisa el valor del tiempo total a la temperatura T_{\max} .

Dado que las reacciones en las caras interna y externa tienen distintos instantes de iniciación, se usaron distintos valores de tiempo para representar uno y otro grupo de interfases. Para las interfases externas el tiempo total de tratamiento está formado por la suma de los tiempos equivalentes (t_{eq}) para las rampas de calentamiento y de enfriamiento, más el lapso de 60s destinado a equilibrar térmicamente a la muestra, más el tiempo nominal a T_{\max} . En cambio, para las interfases internas el tiempo total está formado por la suma del tiempo nominal a T_{\max} más el tiempo equivalente al transitorio de enfriamiento. A modo de ejemplo, digamos que para representar un experimento a 1333°C durante un tiempo nominal de 10min usamos 692.2s para las interfases externas y 621.5s para las internas.

Las Figuras (5.7), (5.8), (5.9), (5.10) y (5.11) corresponden a transitorios del tipo del que se muestra en el esquema a de la Figura (5.5), para temperaturas T_{\max} de 1053, 1152, 1259, 1333 y 1422°C respectivamente. Se representan con puntos los resultados de los experimentos realizados por P.Hofmann y colaboradores [Hof88], y con líneas llenas los resultados del cálculo con el código HITO.

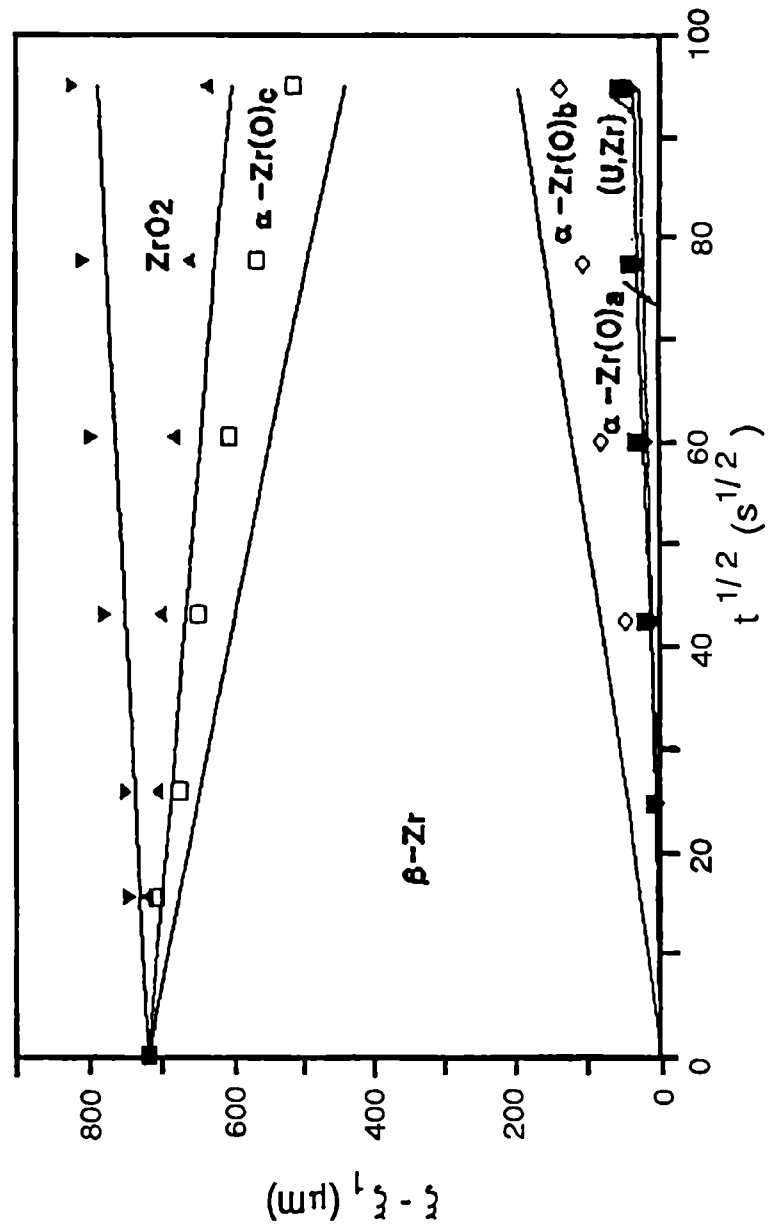


Figura (5.7) Posiciones de las interfases medidas desde la interfase con el UO_2 para experimentos a una temperatura máxima de 1053°C .

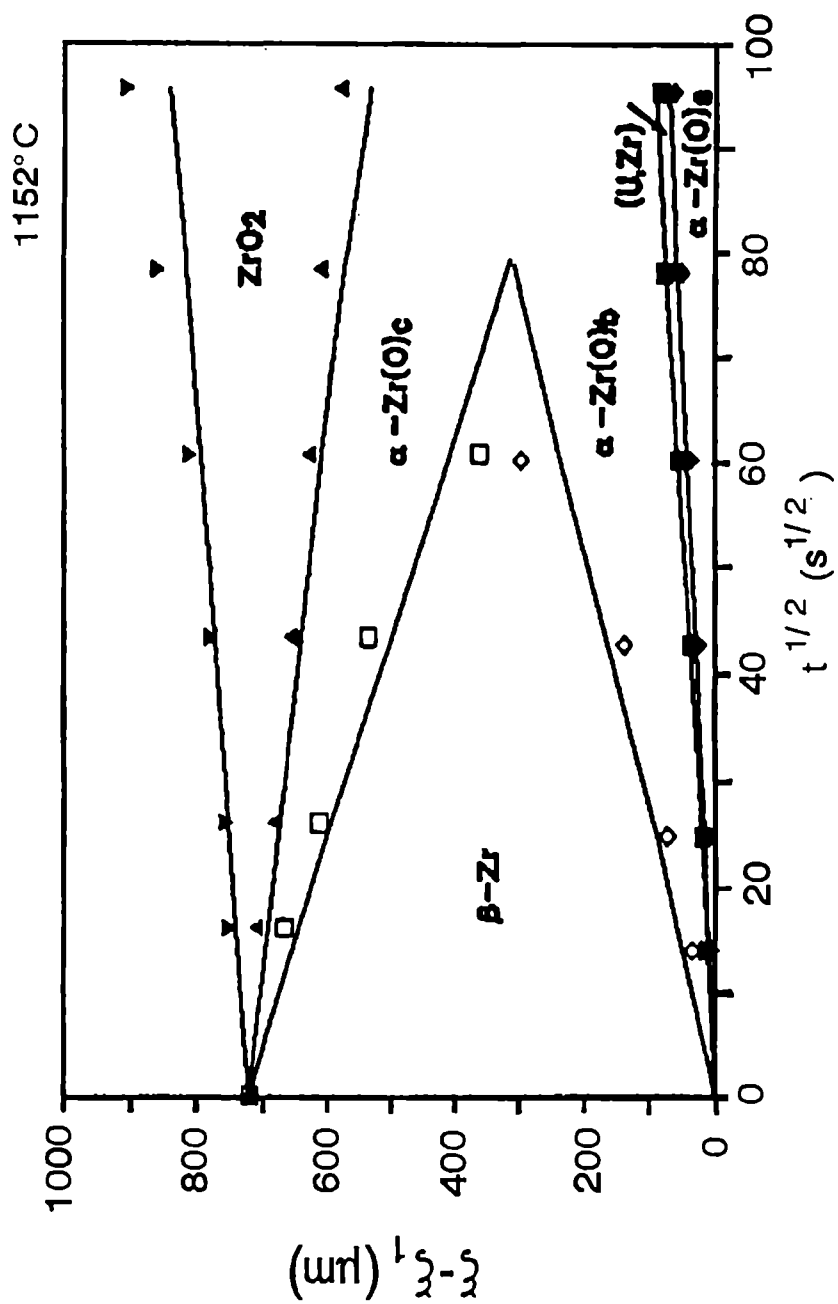


Figura (5.8) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1152°C .

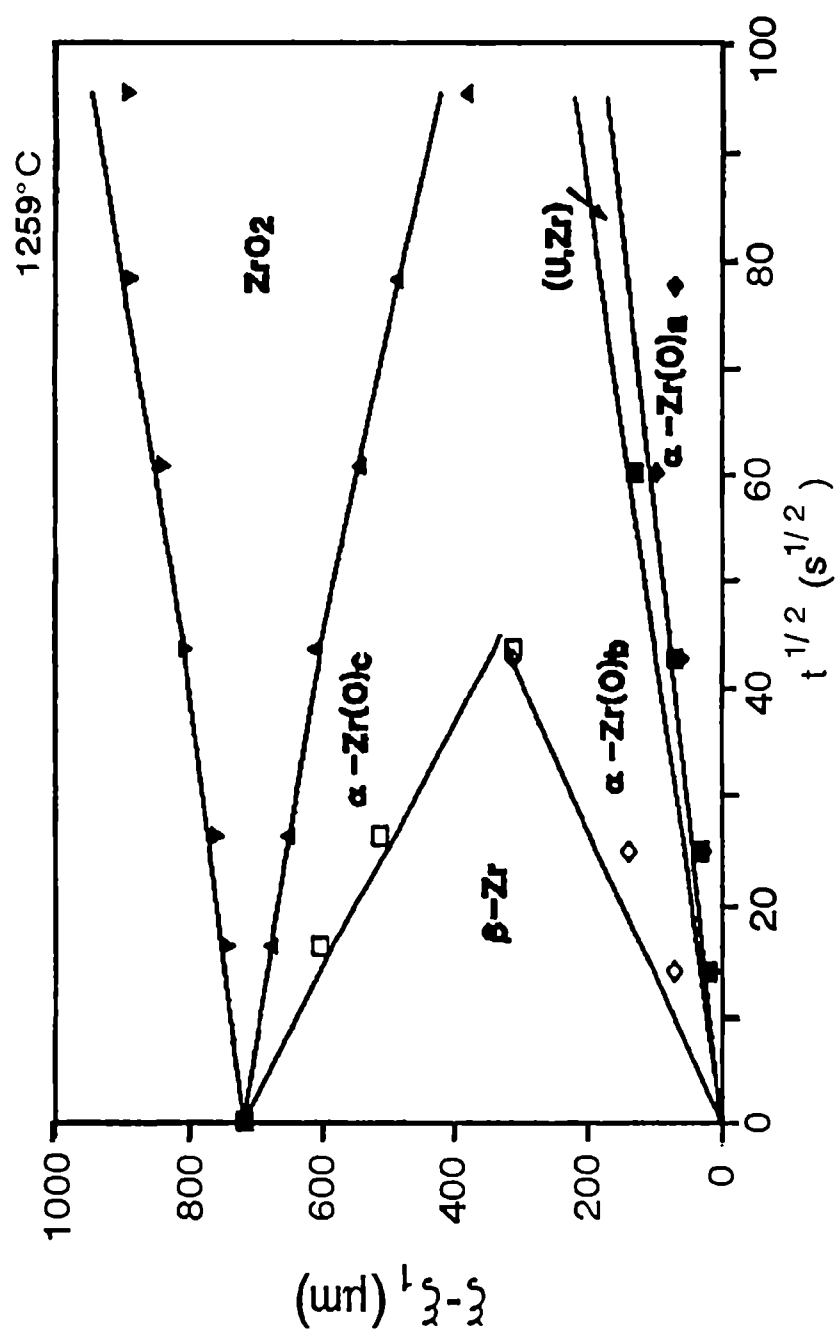


Figura (5.9) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de $1259^\circ C$.

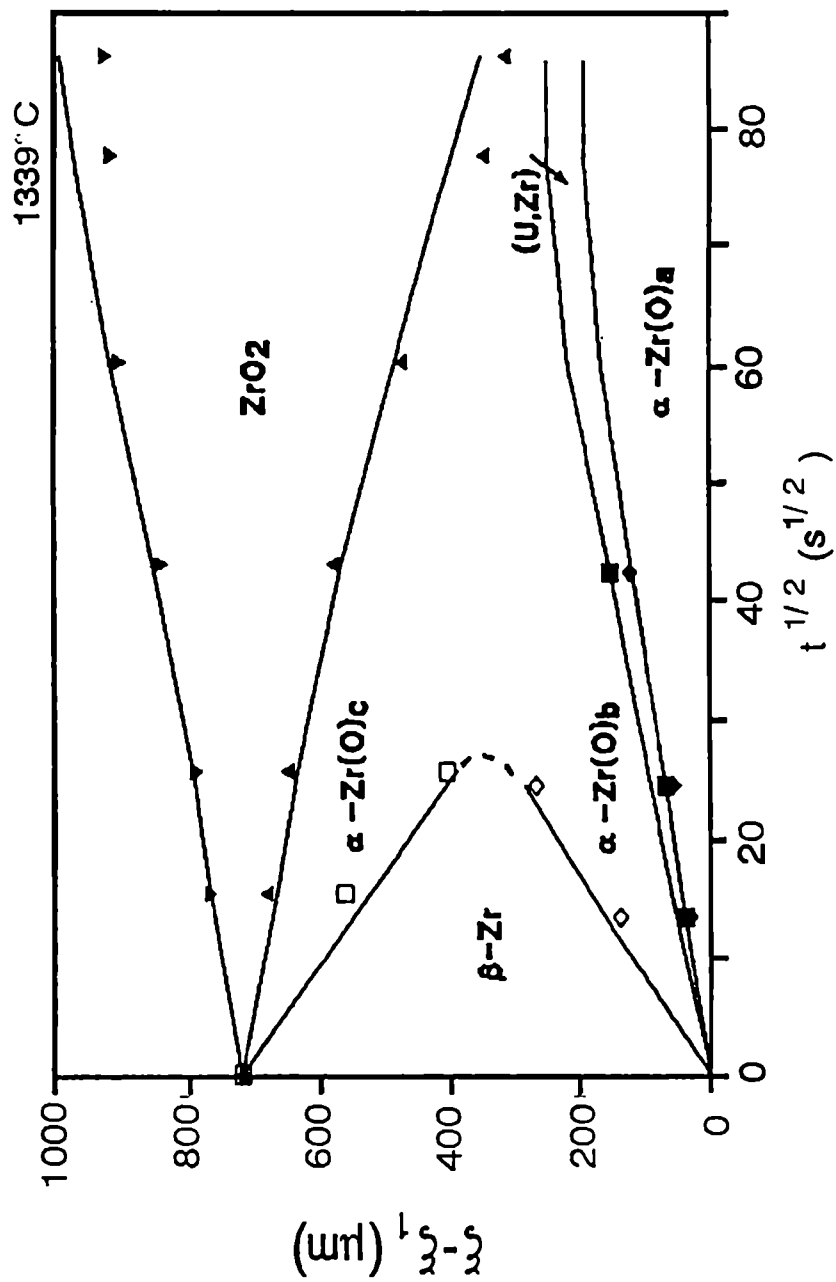


Figura (5.10) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1333°C.

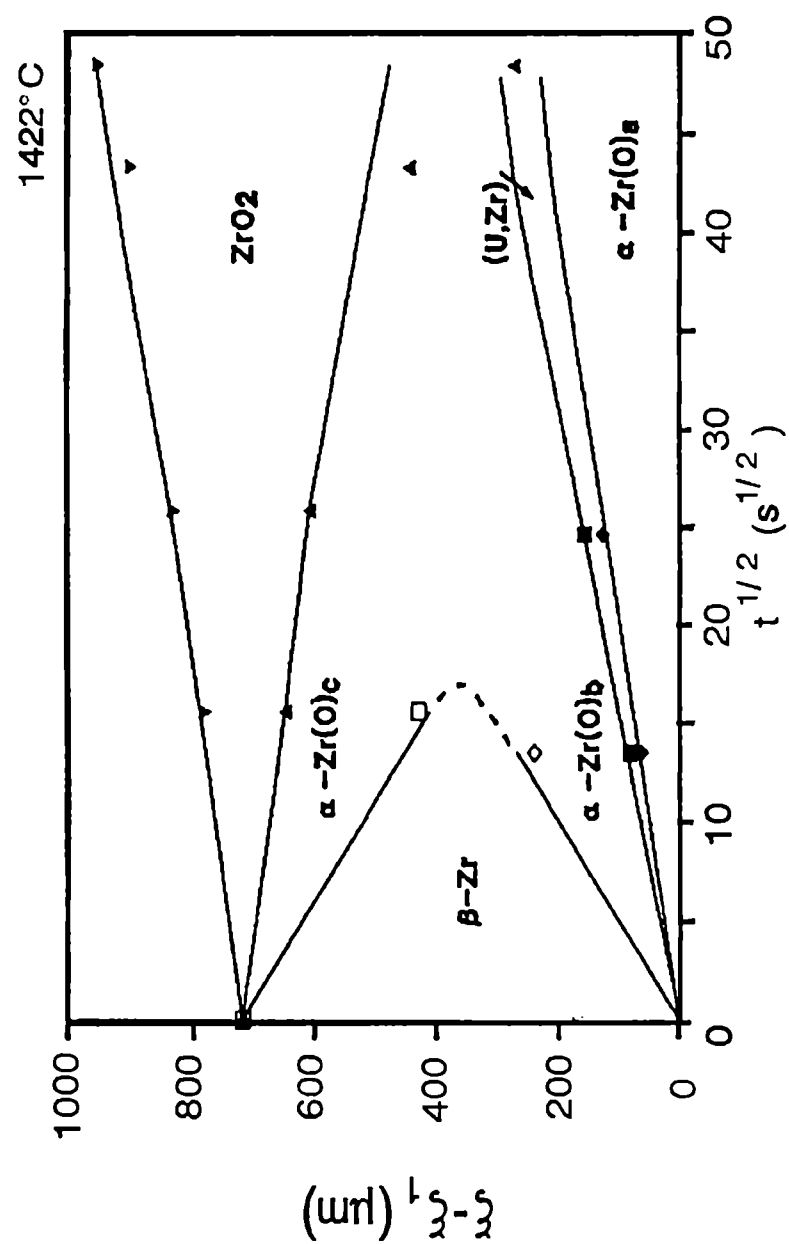


Figura (5.11) Idem (5.7) pero para experimentos a una temperatura máxima de 1422°C.

5.3.2 Experimentos a temperatura variable

Estos experimentos fueron conducidos de acuerdo con el esquema b de la Figura (5.5), donde el tiempo a T_{\max} se reduce a un valor muy pequeño (10s) puesto que el interés está centrado en evaluar la influencia de las rampas de temperatura sobre la oxidación.

En los gráficos, el eje de las ordenadas contiene la distancia entre cada interfase y ξ_1 , como en los experimentos isotérmicos. En el eje de las abscisas se grafica la temperatura máxima del tratamiento térmico. Se representan juntos los resultados de los experimentos con transitorios de una misma velocidad de calentamiento y enfriamiento.

La Figura (5.12) corresponde a una velocidad de variación de la temperatura de 0.25°C/s y diferentes temperaturas máximas entre 1000 y 2000°C . Análogamente, las Figuras (5.13), (5.14) y (5.15) corresponden a velocidades de 1 , 5 y 10°C/s respectivamente.

En todos los ejemplos de ambos tipos de experimentos se observa que la fase β es la primera en desaparecer y al ocurrir esto, las dos fases α , $\alpha\text{-Zr(O)}_{\beta}$ y $\alpha\text{-Zr(O)}_{\gamma}$ se transforman en una sola, que a su vez tiende a desaparecer.

Los datos experimentales no reportan la subsiguiente desaparición de fases ya que para tratamientos térmicos prolongados o bien para temperaturas muy altas, las dificultades para medir los espesores de las fases se vuelven insalvables. Esto, en parte, es debido a la irregularidad de la interfase entre las fases (U,Zr) y $\alpha\text{-Zr(O)}_{\beta}$ y a la fragilidad del material cuando está muy oxidado. Esta es una característica de la fase α del Zr con alto contenido de oxígeno. También es una propiedad del óxido ZrO_2 que al alcanzar la composición estequiométrica cambia de aspecto, deja de ser negro y adherente y se transforma en un óxido blanco que se desprende fácilmente.

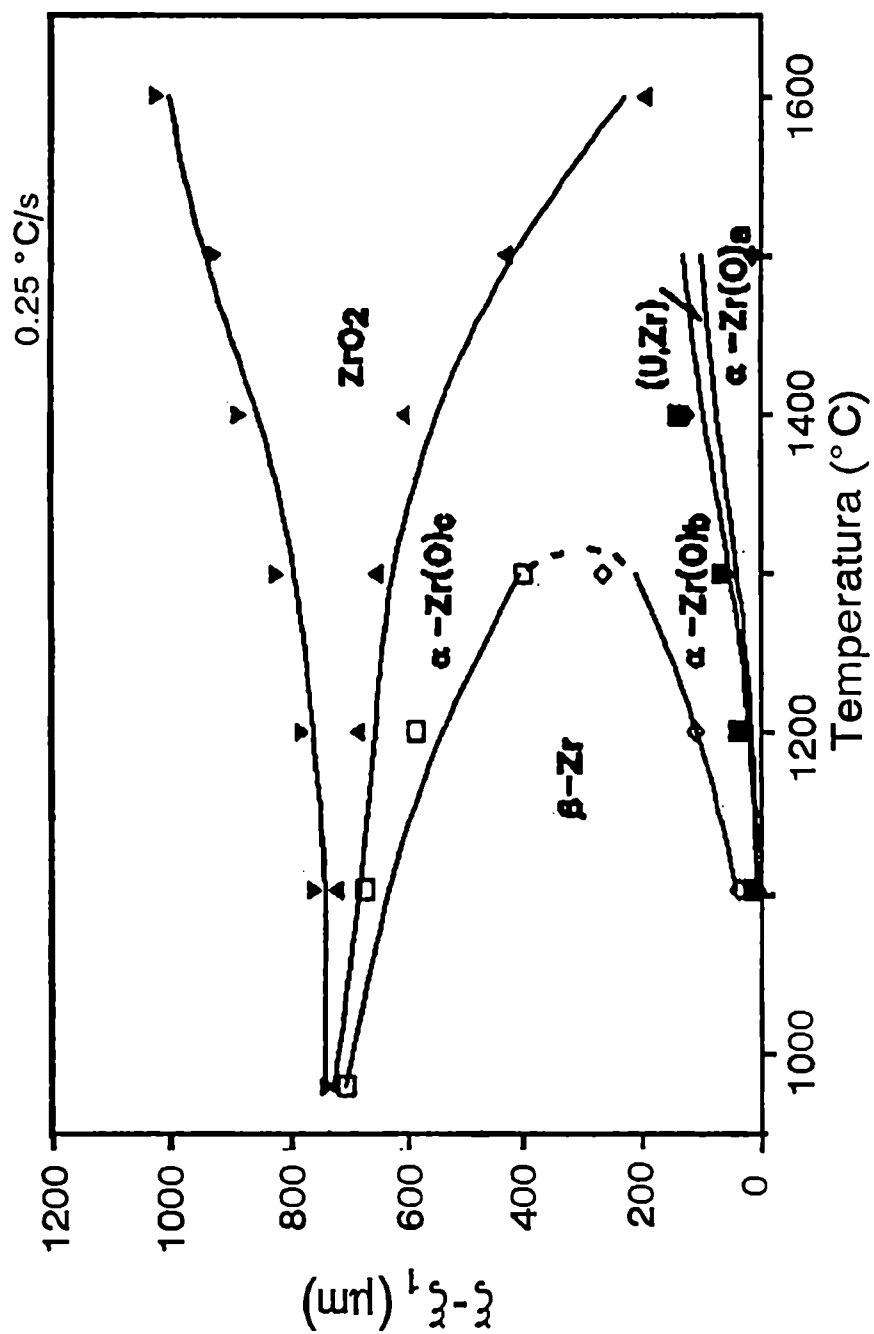


Figura (5.12) Posiciones de las interfases medidas desde la interfase con el UO₂ para experimentos a temperatura variable a razón de 0.25°C/s.

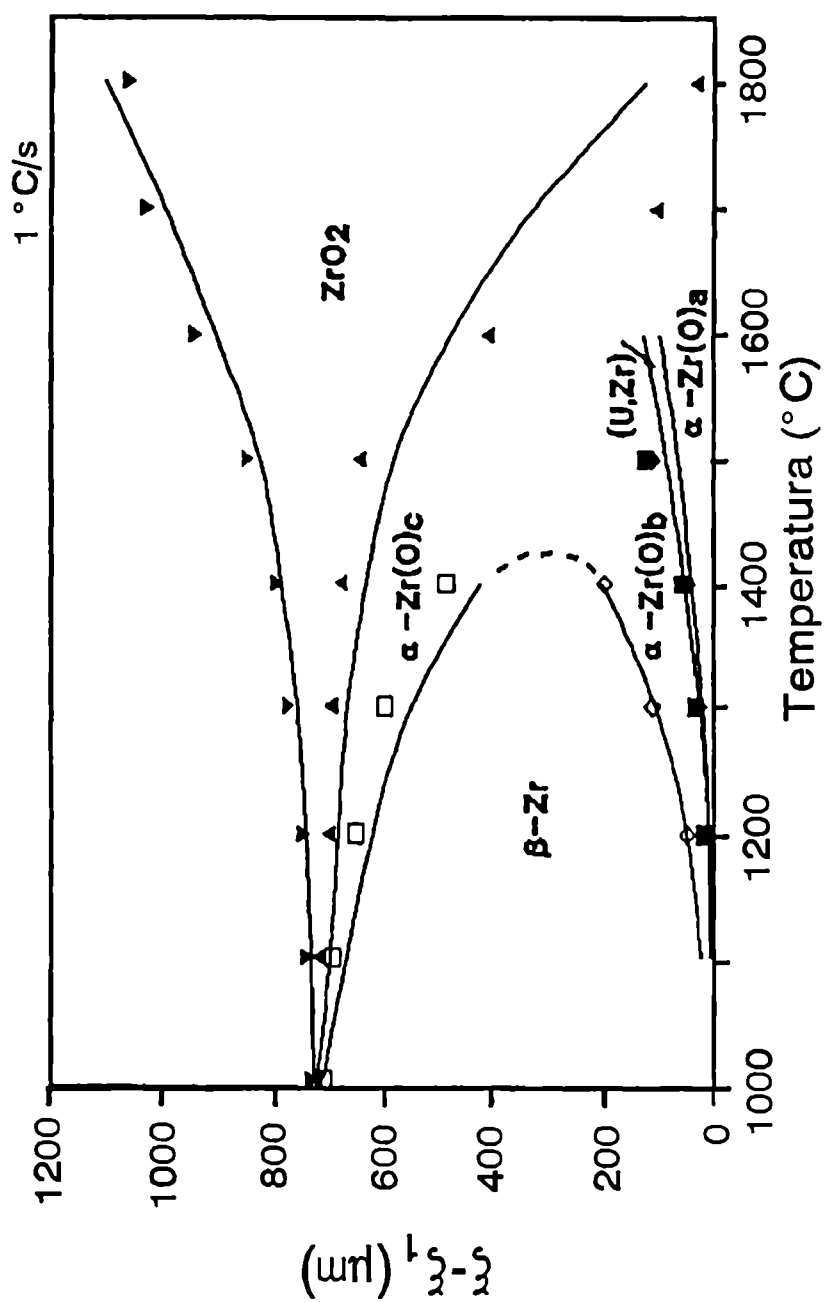


Figura (5.13) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 1°C/s.

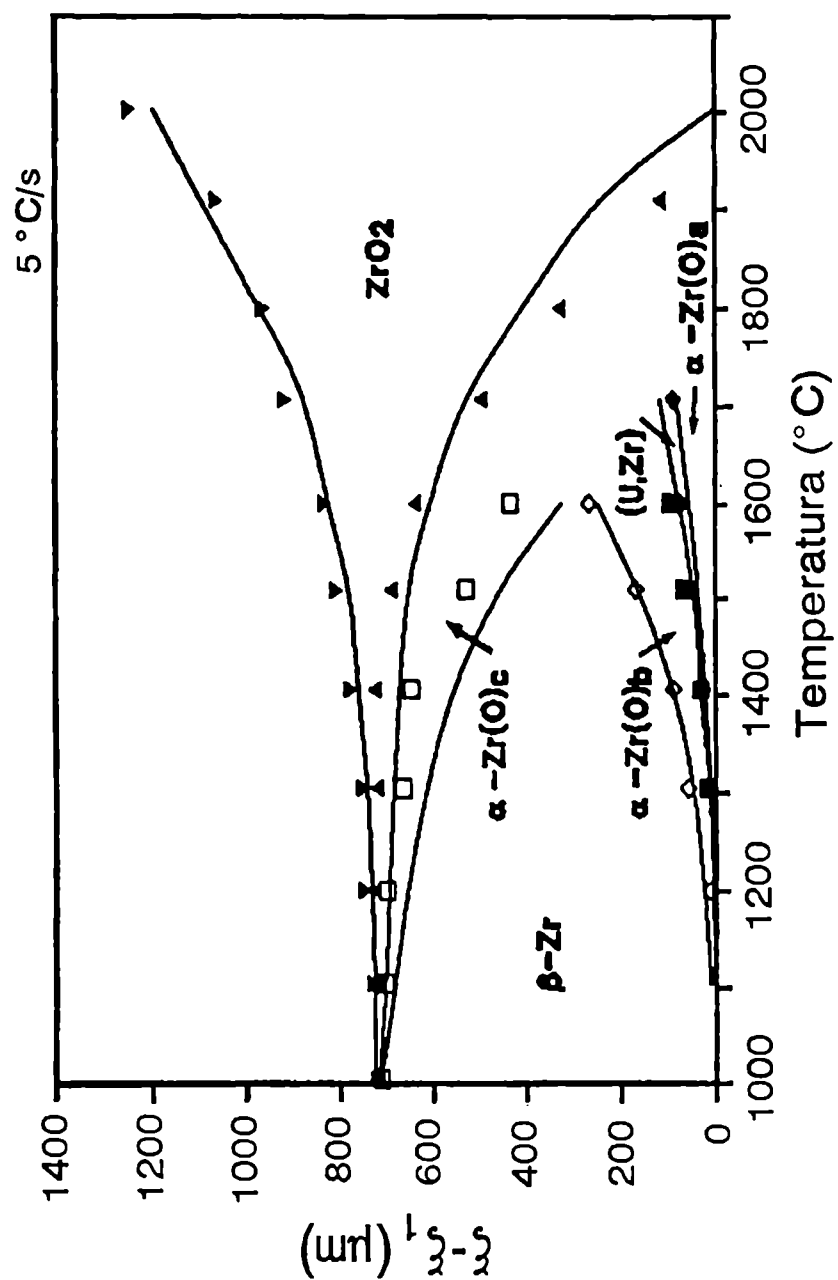


Figura (5.14) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 5°C/s.

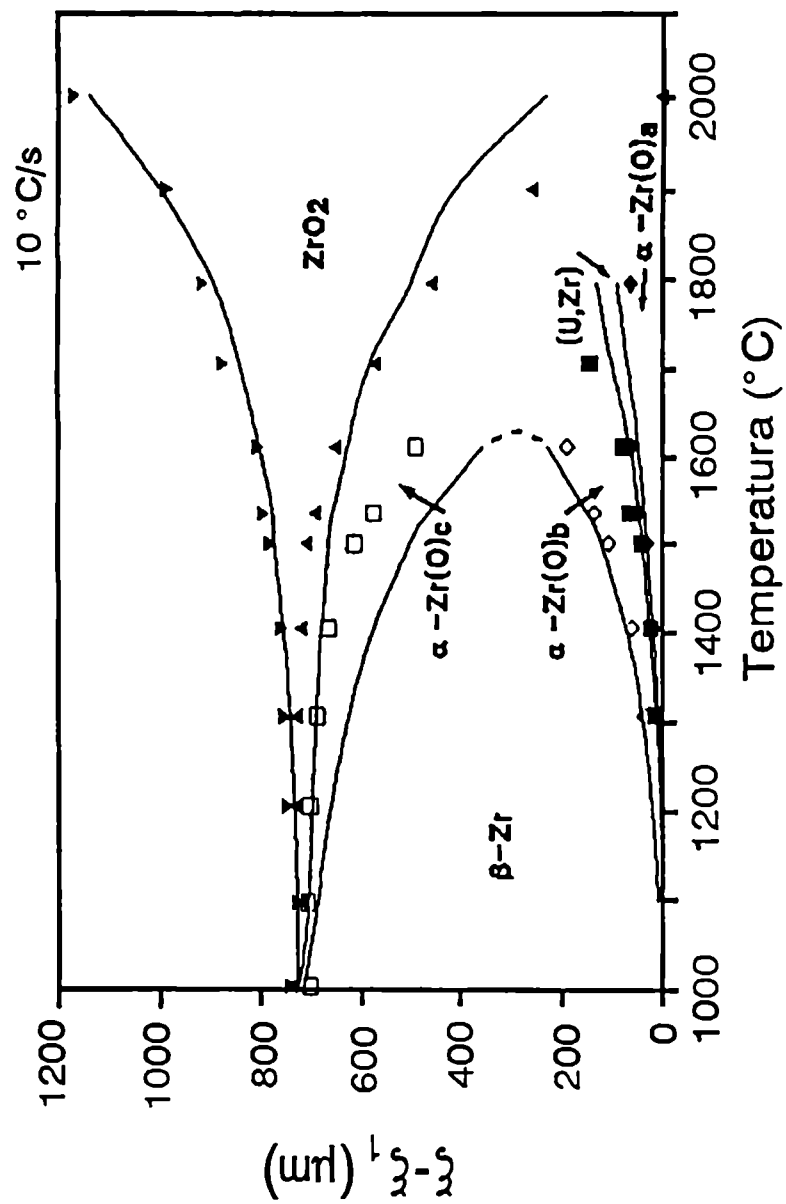


Figura (5.15) Idem (5.12) pero para experimentos a temperatura variable a razón de 10°C/s.

5.4 Conclusiones

Hemos desarrollado un modelo y su correspondiente código de cálculo (HITO) para simular los experimentos realizados por P. Hofmann y colaboradores, reportados en numerosos trabajos. Estos experimentos tratan de reproducir a escala de laboratorio condiciones similares a las que sufrirían los materiales que componen el núcleo de un reactor en condiciones de accidente severo en que la temperatura es muy alta.

Podemos comprobar, a partir de las curvas que se muestran al final de este capítulo, que el código HITO da una buena simulación de los resultados de esos experimentos. Algunos parámetros que a priori eran desconocidos fueron ajustados convenientemente para que la representación fuera correcta.

La elección de una grilla de espaciado diferente en cada fase permite que el cálculo sea preciso, sin que ello signifique un gran tiempo de cómputo. En particular, la simulación de un experimento a temperatura variable a razón de 0.25°C/s hasta un valor máximo de 1800°C , cuya duración real es de 4 horas, insumió alrededor de 60s de c.p.u.

El código es actualmente capaz de reproducir un conjunto muy amplio de situaciones que pueden darse realmente en el núcleo de un reactor cuando éste se aparta de sus condiciones normales de funcionamiento.

Conclusiones generales

Hemos confeccionado modelos para simular algunas de las interacciones que podrían tener lugar en caso de elevarse la temperatura del núcleo de un reactor hasta valores peligrosos. En particular nos hemos ocupado de la reacción que puede ocurrir entre el combustible nuclear, dióxido de uranio, y la vaina metálica que lo contiene, constituida de la aleación conocida como Zircaloy, y entre ésta y el agua que actúa como refrigerante.

Hemos desarrollado también otro modelo que describe la reacción entre el material de esas vainas con las grillas espaciadoras que las soportan, fabricadas con la aleación denominada Inconel, como resultado de la cual se genera una fase que es líquida a temperaturas a las que los componentes originales son aún sólidos. Con el mismo modelo hemos estudiado, asimismo, la reacción entre acero inoxidable y Zircaloy, aleaciones constituyentes de las barras absorbedoras de neutrones de algunos reactores, usadas, la primera para contener a la aleación de plata, indio y cadmio, y la otra como tubo guía.

Los cálculos relativos a este último modelo se efectuaron en forma analítica, en tanto que los referidos al primer problema requirieron de resolución tanto analítica como numérica. Para esto se desarrolló una modificación al método tradicional de diferencias finitas, adecuada a las características de este problema particular. El algoritmo que produjimos, que esencialmente consiste en la resolución de una ecuación de difusión con convección en coordenadas cilíndricas, resultó ser muy preciso y a la vez rápido, además de satisfacer los requerimientos de estabilidad y convergencia.

Los gráficos que se presentan al final del último capítulo, donde se muestra la comparación entre los datos de algunos experimentos y los del código HITO, indican que éste da una buena simulación de los resultados de esos experimentos.

El código es actualmente capaz de reproducir un conjunto muy amplio de situaciones que pueden darse realmente en el núcleo de un reactor cuando éste se aparta de sus condiciones normales de funcionamiento.

El análisis de los diferentes procesos de interacción de materiales contenidos en el presente trabajo fue realizado considerando los problemas de difusión y de frontera móvil relativos a esas interacciones. No se han tenido en cuenta los problemas térmicos asociados a estas mismas reacciones, provenientes ya sea del calor que se libera en la formación de nuevos compuestos químicos, como así tampoco los gradientes térmicos que aparecen en los materiales en el transcurso de una escalada de temperatura. Este aspecto queda abierto como una perspectiva interesante de trabajo futuro.

Los diversos materiales que componen el núcleo de un reactor están diseñados para mantener su integridad durante la operación normal y garantizar que no se produzcan fugas de sustancias radiactivas al medio ambiente. La selección de los materiales más adecuados para cada parte de la estructura ha sido muy ardua y ha insumido un esfuerzo considerable ya que son muchos los requisitos que deben satisfacer, entre otros, la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas. En este último sentido, también se ha contemplado la posibilidad de que la temperatura se eleve por encima de los valores esperados durante el funcionamiento normal.

Quienes operan las instalaciones nucleares necesitan recibir instrucciones precisas que les indiquen cómo proceder en caso de producirse una situación que escapa a las normalmente previstas. Este es el objetivo final de los códigos de cálculo. Varios son los intentos que se han hecho en el mundo en esta dirección y existen ya algunas decenas de códigos de circulación comercial que simulan los aspectos térmico, hidráulico, químico, neutrónico y de comportamiento de materiales involucrados.

Nuestro trabajo intenta ser un aporte en este último sentido al analizar algunas interacciones entre componentes que hasta el presente no han sido tenidas en cuenta en los códigos. Intenta, asimismo, llamar la atención de los diseñadores de instalaciones nucleares sobre los peligros potenciales que esas reacciones encierran.

Referencias

- [Add66] Adda Y. et Philibert J., *La diffusion dans les solides*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Paris, 1966.
- [Ame77] Ames W., *Numerical Methods for partial differential equations*, Academic Press, New York, 1977.
- [Ari86] Arias D. and Abriata J., The Chromium-Zirconium System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol.7, N°3 (1986) 237-244.
- [Ari88] Arias D. and Abriata J., The Iron-Zirconium System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol.9, N°5 (1988) 597-604.
- [Boi69] Boisot P. et Béranger G., Variations des paramètres cristallins de la solution solide α zirconium-oxygène en fonction de la teneur d'oxygène, C.R.Acad.Sc.Paris, t.269 (1969).
- [Bre84] Brebbia C., Telles J. and Wrobel L., *Boundary element techniques*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [Bue82] Buescher B., Howe T. and Miller R., Degraded core studies at INEL, Transactions of the American Nuclear Society 41 (1982) 456.
- [Cah83] Cahn R. and Haasen P., *Physical Metallurgy*, Third, revised and enlarged edition, Part II, North Holland Physics Publishing, 1983.
- [Chu82] Chung H. and Gehl S., Thermochemical aspects of fuel rod material interactions at 1900°C, Proceedings of the International Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety, Chicago (September 1982).

- [Cox90] Cox B., Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding. A Review, Journal of Nuclear Materials 172 (1990) 249-292.
- [Cra75] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [Den81] Denis A. and García E.A., Diffusion en a semi-infinite system with a moving interface considering solvent density change: application to the oxidation of zirconium, Journal of Nuclear Materials 96 (1981) 127-140.
- [Den82] Denis A., Moyano E. and García E.A., Model to simulate high temperature oxidation kinetics of Zircaloy-4: parabolic and linear behavior, Journal of Nuclear Materials 110 (1982) 127-140.
- [Den83A] Denis A. and García E.A., Model to simulate oxidation kinetics of Zircaloy-4 during temperature transients between 600 and 800°C, Journal of Nuclear Materials 114 (1983) 75-84.
- [Den83B] Denis A. and García E.A., A model to describe the interaction between UO_2 and Zircaloy in the temperature range 1000-1700°C, Journal of Nuclear Materials 116 (1983) 44-54.
- [Den84] Denis A. and García E.A., Code to describe the interaction between UO_2 and Zircaloy in the temperature range 1000-1700°C, Proceedings of the Fifth International Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety, Karlsruhe (September 1984).
- [Den88] Denis A. and García E.A., Model to simulate parabolic followed by linear oxidation kinetics, Oxidation of Metals, Vol 29, N° 1 y 2 (1988) 153-167.
- [Den91] Denis A. and García E.A., Simulation with the HITO code of the interaction of Zircaloy with uranium dioxide and steam at high temperatures, Proceedings of the Tenth Annual Conference of the Canadian Nuclear Society, Ottawa, 1989 y Journal of Nuclear Materials 185 (1991) 96-113.
- [Die84] Dienst W., Hofmann P. and Kerwin-Peck D., Nuclear Technology 65 (1984) 109.
- [Epr80] EPRI Journal, Electric Power Research Institute, Nuclear Safety After TMI, June 1980.

- [Fel89] Felizia E., Preguntas y respuestas sobre seguridad en centrales nucleares, Boletín SAR N°18, diciembre 1989.
- [Gar91A] García E.A., Hofmann P. and Denis A., Analysis of the chemical interactions between Inconel grid spacers and Zircaloy cladding of LWR fuel rods; formation of liquid phases due to chemical interactions. KfK Report 4921, CNEA NT 1/91.
- [Gar91B] García E.A., Piotrkowski R. et Denis A., Formation de phase liquide due à l'interaction chimique solide/ solide. Application au système zircaloy-acier inoxydable, Journées d'Automne 1991, Revue de Métallurgie, N°9 (1991).
- [Gar92] García E.A., Hofmann P. and Denis A., Kinetics of liquid phase formation due to solid/solid chemical interactions and its modeling; application to the Zircaloy/Inconel system. Journal of Nuclear Materials, 189 (1992) 20-33.
- [Gjo72] Gjostein N., *Short circuit diffusion en Diffusion*, Papers presented at the Seminar of the American Society for Metals (1972) 241.
- [Gol66] Goldak J., Lloyd L. and Barrett C., Phys.Rev. 144 (1966) 478 en Versaci R. and Ipohorski M., Temperature dependence of lattice parameters of alpha-Zirconium, Informe CNEA 500 (1991).
- [Göt76] Götzmann O. and Hofmann P., Mechanical properties of austenitic steels after corrosion by uranium dioxide and fission product elements, Journal of Nuclear Materials, Vol.59, N°2 (1976) 192-198.
- [Hag81] Hagrman D., Reymann G. and Mason R., MATPRO-Version 11 (Revision 2). A handbook of materials properties for use in the analysis of light water reactor fuel rod behavior. Idaho National Engineering Laboratory. NUREG/CR-0479 (August 1981).
- [Hag86] Hagen S. and Hofmann P., PWR fuel element behavior at temperatures up to 2350°C., Proceedings of the IAEA specialists' meeting on water reactor fuel behavior and fission products release in off-normal and accident conditions, Vienna, (November 1986).

- [Hag90] Hagen S., Hofmann P., Schanz G. and Sepold L., Out-of-pile experiments on LWR severe fuel damage behavior (Tests CORA-5 and CORA-12, KfK Report 4419 (1990).
- [Han65] Hansen M., *Constitution of binary alloys*, 2nd Edition, McGraw Hill, New York, 1965.
- [Hof79] Hofmann P. and Politis C., The kinetics of the uranium dioxide-Zircaloy reactions at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials* 87 (1979) 375-397.
- [Hof82] Hofmann P. and Kerwin D., Preliminary results of UO₂/Zircaloy-4 experiments under severe fuel damage conditions, *Proceedings of the IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Element Performance Computer Modeling*, Preston, England (March 1982).
- [Hof83] Hofmann P., Out-of-pile UO₂/Zircaloy-4 experiments under severe fuel damage conditions, *Proceedings of the IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Products Release in off-normal and accident conditions*, (May 1983).
- [Hof83] Hofmann P. and Kerwin-Peck D., UO₂/Zircaloy-4 chemical interactions and reaction kinetics from 1000 to 1700°C under isothermal conditions, *Report KfK 3552* (November 1983).
- [Hof84A] Hofmann P. and Kerwin-Peck D., UO₂/Zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions, *Journal of Nuclear Materials* 124 (1984) 80-105.
- [Hof84B] Hofmann P., Kerwin-Peck D. and Nikolopoulos P., Explanation of the UO₂/Zircaloy-4 reaction layer sequence in terms of the total interfacial energy of the system, *Journal of Nuclear Materials* 124 (1984) 114-119.
- [Hof87] Hofmann P., Uetsuka H., García E.A. and Denis A., New determination of the UO₂/Zircaloy reaction kinetics and calculation of the oxygen diffusion coefficients, *CNEA NT-33/86*, KfK Report 4253, (June 1987).
- [Hof88] Hofmann P., Neitzel H. and García E.A., Chemical interaction of Zircaloy tubing with UO₂ fuel and steam at temperatures between 900 and 2000°C. Experiments and PECLOX code., *Report CNEA NT-36/87 y Report KfK 4422* (October 1988).

- [Hof89] Hofmann P., Hagen S., Schanz G. and Skokan A., Reactor core materials interactions at very high temperatures, Nuclear Technology 87 (1989) 146-186.
- [Hof90A] Hofmann P. and Markiewicz M., Chemical interactions between Inconel spacer grids and Zircaloy fuel rod cladding beyond 1000°C, KfK Report 4729 (1990).
- [Hof90B] Hofmann P. and Markiewicz M., Chemical behavior of (Ag,In,Cd) absorber rods in severe LWR accidents, KfK Report 4670 (1990).
- [Isa66] Isaacson E. and Keller H., *Analysis of numerical methods*, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [Jos52] Jost W., *Diffusion*, Academic Press, New York, 1952, pág.46.
- [Kim81] Kim K. and Olander D., Oxygen diffusion in UO_{2-x} , Journal of Nuclear Materials 102 (1981) 192-199.
- [Kim88A] Kim K. and Olander D., Dissolution of uranium dioxide by molten Zircaloy. I: Diffusion controlled reaction, Journal of Nuclear Materials 154 (1988) 85-101.
- [Kim88B] Kim K. and Olander D., Dissolution of uranium dioxide by molten Zircaloy. II: Convection controlled reaction, Journal of Nuclear Materials 154 (1988) 102-115.
- [Kof66] Kofstad P., *High temperature oxidation of metals*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- [Kub76] Kubaschewski O., *Zirconium: physico-chemical properties of its compounds and alloys*, Atomic Energy Review, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976.
- [Lei83] Leistikow S., Schanz G., Berg H.v. and Aly A., Comprehensive presentation of extended Zircaloy-4 steam oxidation results 600-1600°C., Proceedings of the IAEA specialists' meeting on water reactor fuel behavior and fission products release in off-normal and accident conditions, Denmark, (May 1983).
- [Lic91] Lichter B., Trans. AIME 218 (1960) 1015 en Versaci R. and Ipohorski M., Temperature dependence of lattice parameters of alpha-Zirconium, Informe CNEA 500 (1991).
- [Met83] Metals Handbook Ninth Edition, Vol.6, 1983.

- [Nik84] Nikolopoulos P., Hofmann P. and Kerwin-Peck D., Determination of the interfacial energy and work of adhesion in the UO_2 /Zircaloy-4 diffusion couple, *Journal of Nuclear Materials* 124 (1984) 106-113.
- [Ola83A] Olander D., The UO_2 /Zircaloy-4 chemical interaction, *Journal of Nuclear Materials* 115 (1983) 271-285.
- [Ola83B] Olander D., Dissolution of ZrO_2 by liquid Zircaloy, LBL-15695, (January 1983).
- [Paw74] Pawel R., Oxygen diffusion in beta Zircaloy during steam oxidation, *Journal of Nuclear Materials* 50 (1974) 247-258.
- [Paw79A] Pawel R., Cathcart J. and Campbell J., The oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100°C in high pressure steam, *Journal of Nuclear Materials* 82 (1979) 129-139.
- [Paw79B] Pawel R., Oxygen diffusion in the oxide and α phases during reaction of Zircaloy-4 with steam from 1000 to 1500°C, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.126, N°7 (1979) 1111-1118.
- [Paw81] Pawel R. and Campbell J., The oxidation of pure zirconium in steam from 1000 to 1416°C, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 128, N°9, (1981) 1999-2005.
- [Paw82] Pawel R. and Campbell J., A comparison of the high temperature oxidation behavior of Zircaloy-4 and pure zirconium, *Zirconium in the Nuclear Industry, Fifth Conference, ASTM STP 754*, (1982) 370-389.
- [Per77] Perkins R., Oxygen diffusion in β -Zircaloy, *Journal of Nuclear Materials* 68 (1977) 148-160.
- [Pra86] Prater J. and Courtright E., High temperature oxidation of Zircaloy-4 in steam and steam-hydrogen environments, *Nuclear Regulatory Commission NUREG/CR-4476*, (1986).
- [Rit77] Ritchie I. and Atrens A., The diffusion of oxygen in alpha-zirconium, *Journal of Nuclear Materials* 67 (1977) 254-264.
- [San70] Santaló L., *Vectores y Tensores*, Editorial Universitaria de Buenos Aires, 1970, p125.
- [Saw77] Sawatzky A., Ledoux G. and Jones S., Oxidation of zirconium during a high-temperature transient, *Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM* (1977) 134-149.

- [Sko84] Skokan A., High temperature phase relations in the U-Zr-O system, Proceedings of the Fifth International Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety, Karlsruhe (September 1984).
- [Tar84] Tarzia D., Prefacio al Seminario sobre el problema de Stefan y sus aplicaciones, Cuadernos del Instituto de Matemática "Beppo Levi". Encuentro Nacional, Rosario, 4 al 8 de julio de 1983.
- [Uet89] Uetsuka H. and Hofmann P., High temperature oxidation kinetics of Zircaloy-4 in oxygen/argon mixtures, Journal of Nuclear Materials 168 (1989) 47-57.
- [Wag50] Wagner C. (1950), citado en Jost W., *Diffusion in solids, liquids and gases*, Academic Press, New York, 1960.
- [Wil88] Wilhelm A. and García E.A., Simulation of the kinetics of the UO_2 dissolution by molten Zircaloy-4 between 1950 and 2250°C, Journal of Nuclear Materials 158 (1988) 143-158.
- [Wil90A] Wilhelm A. and García E.A., Simulation of the dissolution kinetics of ZrO_2 by molten Zircaloy-4 between 2000 and 2400°C, Journal of Nuclear Materials 171 (1990) 245-252.
- [Wil90B] Wilhelm A., comunicación privada.
- [Yam85] Yamanaka S., Katsura M., Miyake M., Imoto S. and Kawasaki S., On the reaction between UO_2 and Zr, Journal of Nuclear Materials 130 (1985) 524-533.

Apéndice 1

Si bien existen reactores de diferentes tipos y diseños, todos ellos se basan en la utilización del calor generado por reacciones de fisión autosostenidas para calentar agua y producir vapor. Al igual que en las centrales térmicas, el vapor es empleado para impulsar una turbina acoplada a un generador eléctrico.

En cada reacción de fisión, un neutrón, al impactar sobre un núcleo de U^{235} , lo divide en dos fragmentos a la vez que se liberan dos o tres neutrones. La energía de ligadura de los nucleones se transforma en calor. Cada uno de los neutrones liberados puede producir una nueva fisión, pero en un reactor en funcionamiento la reacción en cadena está balanceada de manera que después de cada fisión un neutrón produce la fisión siguiente, en tanto que los demás neutrones emitidos son absorbidos por las barras de control y por los venenos neutrónicos.

Los reactores tipo PWR (Pressurized Water Reactor) emplean como combustible UO_2 enriquecido al 3.5% en el isótopo U^{235} , encapsulado en tubos sellados de Zircaloy; como refrigerante y como moderador emplean agua liviana. Los tubos están agrupados en conjuntos llamados elementos combustibles, los que constituyen el núcleo del reactor, contenido en el recipiente de presión. La tasa de fisiones nucleares se regula por medio de las barras de control y por sustancias agregadas al combustible, como óxido de gadolinio, o a la solución refrigerante, como ácido bórico.

La refrigeración de los elementos combustibles se realiza por medio de agua liviana que los recorre en forma ascendente, y circula por un lazo cerrado llamado primario. En los generadores de vapor se produce el intercambio calórico hacia el refrigerante secundario, que convertido en vapor, alimenta a una turbina

para ser luego recogido por un condensador y realimentar nuevamente a los generadores de vapor. En la Figura A.1 se representa en forma esquemática una central de este tipo.

Los reactores tipo PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) utilizan como combustible UO_2 natural, es decir con 0.7% de U^{235} , y agua pesada como refrigerante y como moderador en circuitos separados. El medio moderador circula entre los canales que contienen los elementos combustibles, impulsado por bombas propias y a temperatura inferior a la del refrigerante primario. Los reactores CANDU, del tipo PHWR, tienen los elementos combustibles confinados en tubos horizontales llamados tubos de presión por cuyo interior circula el refrigerante primario. Los tubos de presión están a su vez contenidos en un recipiente denominado calandria por el que circula el moderador.

Para regular el inventario total de agua en el circuito primario, tanto los reactores PWR como los PHWR cuentan con un dispositivo presurizador que contiene agua líquida y vapor, destinado a controlar las variaciones de presión y volumen.

Los reactores BWR (Boiling Water Reactor) se diferencian de los anteriores en que usan un ciclo directo, es decir la turbina se alimenta con el calor generado en el recipiente de presión. Usan como combustible UO_2 enriquecido al 2.6% en U^{235} . El refrigerante recorre el núcleo con flujo ascendente y se convierte en la parte superior del recipiente de presión en una mezcla de vapor y agua. El vapor saturado se separa y circula hacia la turbina, es condensado y retornado a la zona inferior del recipiente de presión donde se reúne con la parte líquida de la mezcla para reiniciar el ciclo. Los reactores del tipo RBMK, como el de Chernobyl, usan como combustible UO_2 enriquecido entre 2 y 2.4% en U^{235} . Como moderador emplean grafito y como refrigerante, agua liviana en ciclo directo. El combustible se aloja en tubos de Zr-Nb que atraviesan el bloque de grafito.

Finalmente mencionamos los reactores refrigerados por gas, que usan grafito como moderador y CO_2 como refrigerante primario. Los del tipo Magnox emplean uranio natural como combustible mientras los del tipo AGR (Advanced Gas-cooled Reactor) usan uranio enriquecido al 2.3% [Fe189].

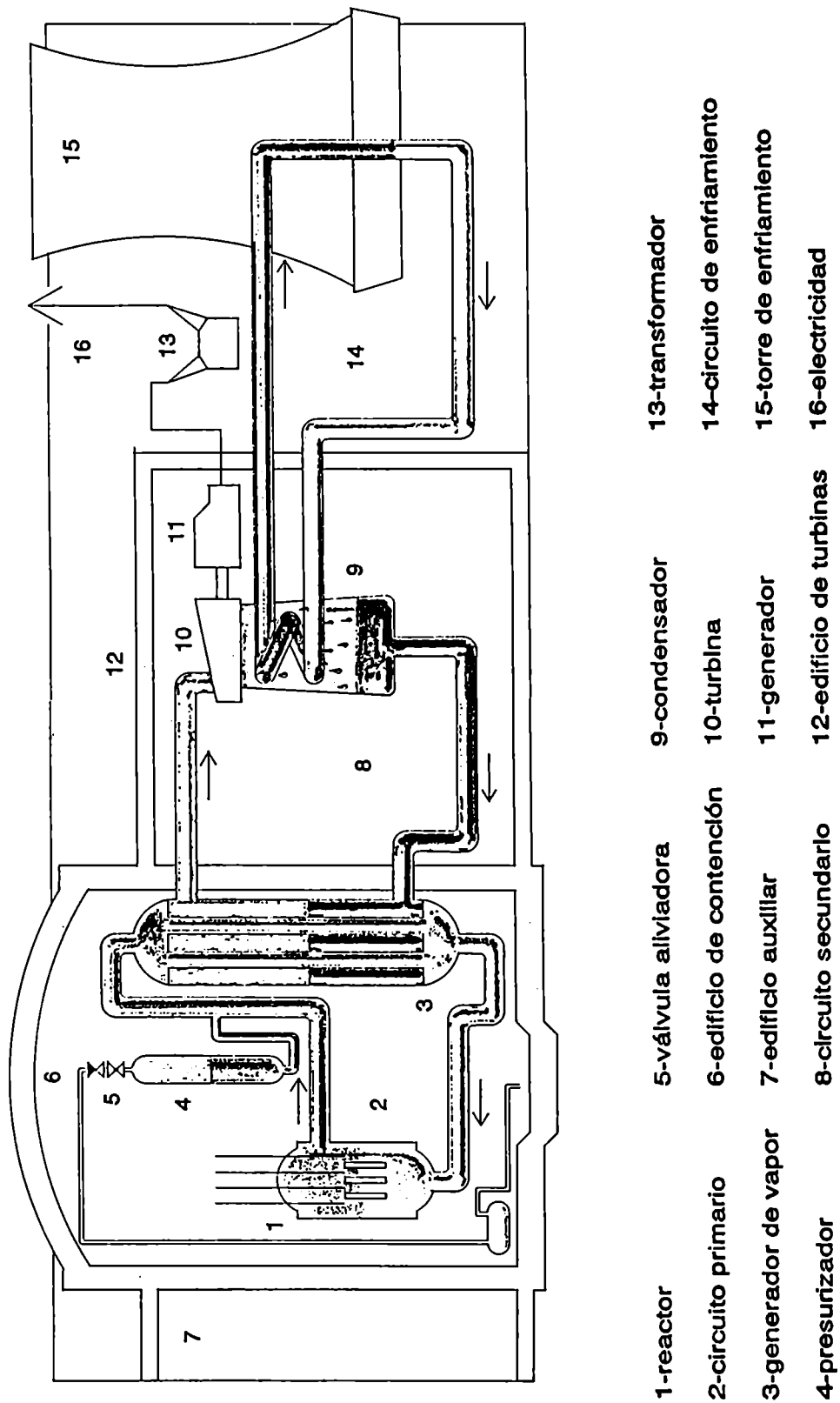


Figura (A.1) Esquema de un reactor tipo PWR [Epr80]

Apéndice 2

Una función matemática de uso frecuente en problemas de difusión es la *función error*, definida como

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (\text{A.1})$$

Esta función tiene las propiedades siguientes:

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad , \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad , \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

Para simplificar la notación conviene definir la *función error complementaria* como

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (\text{A.2})$$

que satisface

$$\operatorname{erfc}(0) = 1 \quad , \quad \operatorname{erfc}(\infty) = 0$$

Es interesante en ciertos problemas conocer el desarrollo en serie de la función error [Add66]

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{2!5} - \frac{x^7}{3!7} \pm \dots \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} x^{2m-1}}{(m-1)! (2m-1)} \quad (\text{A.3})$$

que es convergente para cualquier valor de x . Es también útil conocer el desarrollo asintótico de $\operatorname{erfc}(x)$ para $x \rightarrow \infty$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2m-1)}{(2x^2)^m} \right] \quad (\text{A.4})$$

La derivada de la función error es, de acuerdo con la definición (I.1)

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

y su integral

$$\int \operatorname{erf}(x) dx = x \operatorname{erf}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

o bien

$$\int \operatorname{erfc}(x) dx = x \operatorname{erfc}(x) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

Se usan también las integrales sucesivas de la función error que se denotan como $i^n \operatorname{erfc}(x)$ y cumplen con la propiedad

$$i^n \operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty i^{n-1} \operatorname{erfc}(z) dz \quad \text{con } n=1, 2, \dots$$

Así, para $n=1$ se tiene

$$i \operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty \operatorname{erfc}(z) dz = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc}(x)$$

y para $n=2$,

$$i^2 \operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty i \operatorname{erfc}(z) dz = \int_x^\infty \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} - z \operatorname{erfc}(z) \right] dz .$$

Del primer término se obtiene $\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(x)$. La segunda integral se resuelve por partes,

$$\int_x^\infty z \operatorname{erfc}(z) dz = \left[z^2 \operatorname{erfc}(z) - \frac{z}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \right]_x^\infty - \int_x^\infty z \operatorname{erfc}(z) dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-z^2} dz ,$$

de donde

$$\int_x^\infty z \operatorname{erfc}(z) dz = \frac{x}{2\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - \frac{x^2}{2} \operatorname{erfc}(x) + \frac{1}{4} \operatorname{erfc}(x) .$$

Por último,

$$i^2 \operatorname{erfc}(x) - \frac{1}{4} \operatorname{erfc}(x) - \frac{x}{2\sqrt{\pi}} e^{-x^2} + \frac{x^2}{2} \operatorname{erfc}(x) - \frac{1}{4} [\operatorname{erfc}(x) - 2xi \operatorname{erfc}(x)]$$

En general, [Cra75]

$$2ni^n \operatorname{erfc}(x) - i^{n-2} \operatorname{erfc}(x) - 2xi^{n-1} \operatorname{erfc}(x)$$

Existen en la literatura extensas tablas de las funciones $\operatorname{erf}(x)$, $\operatorname{erfc}(x)$, de sus derivadas e integrales sucesivas [Add66], [Cra75]. Sin embargo, las facilidades que actualmente brindan las computadoras hacen que sea más práctico calcular el valor de estas funciones usando métodos de aproximación numérica.

2000